ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 AOUT 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CANCÉROLOGIE. — *Effet de l'irradiation X du foie du Rat sur la production de l'hépatome par intoxication au para-diméthylamino-azobenzène.* Note de M. **Antoine Lacassagne**, Mme **Lucienne Hurst** et M. **Albert-Jean Rosenberg**.

Il est surprenant que ce procédé d'investigation, pour l'étude d'un problème complexe abondamment fouillé de tant d'autres manières, ait été si peu utilisé. Les résultats obtenus par les quelques auteurs qui s'en sont servis, en irradiant les animaux *in toto*, ont d'ailleurs été contradictoires. Hoch-Ligeti ([1]) utilisait comparativement des rayons X mous et des rayons durs, à dose fractionnée (10 rads par séance, au total 310 rads en 31 irradiations et 76 semaines); elle trouva un retard important et même un empêchement de la cancérisation dans le cas des rayons mous, un léger retard dans celui des rayons pénétrants. Williams, Young et Moore ([2]) pratiquèrent eux aussi des irradiations générales; leurs rats, préalablement soumis depuis 24 semaines à l'administration de diméthyl-aminoazobenzène, reçurent des doses totales de 1 800 ou 3 600 r, par trois fractions hebdomadaires de 200 r pendant trois à six semaines : il en résulta une augmentation de l'incidence des tumeurs. Enfin, plus récemment, Kato et ses collaborateurs ([3]) ont publié que le pourcentage des hépatomes avait été augmenté chez des rats qui, ayant survécu à une seule exposition de 560-650 r (létale à 50-70 %), absorbèrent du jaune de beurre pendant 90 jours à partir du 61e après l'irradiation.

A priori, chacune de ces deux conclusions opposées est raisonnablement admissible : effet inhibiteur par ralentissement des phénomènes de réparation qui précèdent la cancérisation; effet accélérateur par action cocarcinogène.

Nous nous sommes proposé d'étudier les modifications apportées par l'irradiation du foie aux changements morphologiques, provoqués par

l'intoxication chronique au jaune de beurre. Pour cela, nous avons choisi de ne faire porter l'irradiation locale, à dose unique et forte, que sur une moitié du foie. L'administration du toxique n'était commencée qu'après le rétablissement complet des animaux (entre 4 et 7 semaines). Chacun de ceux-ci devenait ainsi son propre témoin.

Mode expérimental. — Le matériel jusqu'ici recueilli appartient à plusieurs lots d'animaux différemment traités : *a.* sept rats, dont la moitié droite du foie fut irradiée (deux à la dose de 500 r, cinq à 1 500 r), afin de reconnaître les conséquences éventuelles lointaines de ce seul traitement; ils étaient nourris avec un régime complet; *b.* douze rats, irradiés dans les mêmes conditions que les précédents (cinq à 500 r et sept à 1 500 r), soumis ultérieurement au régime carencé, additionné de jaune de beurre (0,6 g/kg), que nous utilisons depuis longtemps dans nos expériences ([4]); *c.* deux rats, irradiés à 1 500 r, dont la nourriture contenait, outre le jaune de beurre, de la réserpine à raison de 8 mg/kg ([5]).

L'irradiation était pratiquée dans les conditions suivantes. Les animaux, anesthésiés au rectanol, étaient fixés sur une planchette, étendus sur le dos. On localisait, sur la face ventrale, un champ triangulaire, d'environ 6 cm^2, qui avait été soigneusement étudié antérieurement sur de nombreux cadavres et sur quelques rats anesthésiés : le côté inférieur du triangle suivait la ligne oblique du rebord costal droit; son côté externe remontait le long du bord latéral droit de l'animal; son côté supérieur, perpendiculaire à l'axe du corps, rejoignait la ligne médiane, à 3-4 mm au-dessus de l'appendice xyphoïde. Dans ces conditions, la totalité du lobe droit et environ la moitié du lobe bifide étaient exposés au rayonnement; la moitié gauche de celui-ci et le lobe gauche étaient protégés (ainsi que le reste du corps) par un dispositif de lames de plomb. Les conditions de l'irradiation étaient les suivantes : 250 kV; 12 mA; filtration 0,3 mn Cu + 2 mm Al; distance anticathode-peau, 29 cm; débit, 200 r/mn. Tous les rats étaient des mâles Wistar, choisis particulièrement robustes, pesant en moyenne 400 g.

Résultats. — *a. Irradiation seule.* — Les survies ont été de 111, 140, 149, 186, 215, 217 et 277 jours après l'irradiation. A l'examen macroscopique du foie, on ne pouvait reconnaître de différence entre les moitiés de l'organe, dont tous les lobes avaient un aspect normal; chez un seul animal (survie 186 jours après 1 500 r), on a noté l'apparence d'une légère atrophie du lobe droit et d'hypertrophie du gauche. L'examen microscopique n'a pas permis non plus de constater l'existence de modifications importantes du parenchyme hépatique, en conformité avec la notion anciennement connue de la grande radiorésistance relative du foie.

b. Irradiation suivie d'administration de p-diméthylaminoazobenzène. — Quelques animaux furent sacrifiés précocement; si bien que les survies (calculées ici à partir du début du traitement par l'azoïque) ont été, dans

cette série de : 18, 27, 38, 60, 63, 92, 143, 146, 166, 172, 177 et 220 jours. Macroscopiquement, les foies des trois premiers rats présentaient un aspect normal, et rien ne distinguait la partie irradiée; de même, on ne trouve pas d'inégalité caractéristique à l'examen des coupes histologiques. Il n'en fut plus de même à partir de 60 jours. A l'œil nu, on distinguait une ligne de démarcation nette entre les deux zones, l'irradiée étant de coloration plus pâle. A 92 et 143 jours, la différence était encore plus frappante, à cause de l'atrophie apparente (ou de la moindre hypertrophie) des segments irradiés; cependant, toute la surface du foie était couverte de petites saillies lenticulaires de 2 à 5 mm de diamètre. Par la suite, certains de ces nodules, plus volumineux, avaient pris l'aspect tumoral; constamment ils étaient moins nombreux et plus petits dans la zone irradiée. L'examen histologique des fragments prélevés du côté droit confirme un retard des altérations habituellement produites par l'intoxication.

Un premier carcinome au début se trouve dans un lobe non irradié du foie de 146 jours; des hépatomes bien développés occupent également des lobes non irradiés chez les animaux de 172, 177 et 220 jours. Les lésions des lobes irradiés de ces quatre rats sont relativement peu avancées; dans un fragment seulement, provenant d'un lobe irradié depuis 172 jours, existe un carcinome au début.

c. Irradiation suivie d'administration de jaune de beurre et de réserpine. — Les deux rats, soumis à une irradiation locale de 1 500 r, ont été sacrifiés 112 et 165 jours après l'institution de ce régime mixte. A l'inverse de ce qui avait été constaté dans le lot précédent d'animaux, les lésions apparurent équivalentes sur l'ensemble du foie; et même, un peu plus avancées du côté irradié. En effet, les coupes histologiques montrent des adénomes canaliculaires plus volumineux et plus différenciés dans les lobes droits à 112 jours, et un hépatome à 165 jours, également dans un lobe irradié.

Conclusion. — Dans les conditions expérimentales énoncées, les rayons X, administrés localement sur le foie, ont retardé la marche du processus de cancérisation provoqué dans cet organe par l'administration continue de *p*-diméthylaminoazobenzène, à l'exception des animaux ayant reçu de la réserpine ([5]). A l'occasion de sacrifices récents, certains examens biochimiques comparatifs ont été entrepris.

(1) C. Hoch-Ligeti, *Brit. J. Cancer*, 3, 1949, p. 562.

(2) G. Z. Williams, N. F. Young et J. P. Moore, *Cancer Res.*, 11, 1951, p. 289.

(3) T. Kato, T. Watanabe, H. Kawasaki, T. Sugikoto, H. Ibata, S. Hirooka, T. Miyajii et K. Kawai, *Gann*, suppl. 49, 1959, p. 168.

(4) L. Corre, P. L. Mariani et R. Reverdin, *Bull. Assoc. franç. Cancer*, 38, 1951, p. 144.

(5) A. Lacassagne, L. Hurst et A. J. Rosenberg, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 903.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Mise en vitesse et amortissement d'un volume cylindrique de liquide conducteur en rotation dans un champ magnétique.* Note (*) de MM. **René Causse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude théorique de la mise en vitesse et de l'amortissement d'un volume cylindrique occupé par un liquide conducteur et soumis à un champ magnétique normal à l'axe de rotation. Paramètres fondamentaux. Courbes théoriques pour quelques valeurs de ces paramètres.

Soit un tube cylindrique de rayon intérieur R rempli d'un liquide conducteur et soumis à un champ magnétique H central, d'intensité constante (cas hypothétique). Ce tube est supposé infiniment long dans la direction de son axe Oz, de sorte que la vitesse $\vec{V}$ en un point M du liquide ne dépend pas de la cote de ce point.

Mise en vitesse. — A un instant donné, pris pour origine des temps, le cylindre est brusquement entraîné à une vitesse angulaire constante ω_0. Soient ω la vitesse angulaire du liquide au point M, u et v les composantes de $\vec{V}$ sur les axes Ox et Oy, p et $\vec{j}$ la pression et la densité de courant électrique au même point.

Supposant que le champ magnétique n'est pas perturbé par les courants induits, l'équation fondamentale du mouvement s'écrit

$$(1)\qquad \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \frac{1}{2}\overrightarrow{\text{grad}}\, V^2 - \vec{V} \wedge \overrightarrow{\text{rot}}\, \vec{V} = -\frac{1}{\rho}\overrightarrow{\text{grad}}\, p + \nu\, \overrightarrow{\Delta V} + \frac{\sigma\mu^2}{\rho}\vec{V} \wedge \vec{H} \wedge \vec{H},$$

σ, μ, ν et ρ désignant respectivement la conductivité électrique, la perméabilité magnétique, la viscosité cinématique et la masse volumique du liquide.

L'équation de continuité permet d'affirmer qu'il existe une fonction $\psi(r, t)$ telle que

$$u = -\frac{\partial \psi}{\partial y}, \qquad v = \frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

Introduisant le tourbillon $\zeta = \Delta\psi$, l'équation (1) donne

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \nu\, \Delta\zeta - \frac{\sigma\mu^2 H^2}{\rho}\zeta.$$

Posant $P^2 = \sigma\mu^2 H^2/\eta$ (η étant la viscosité absolue), puis $\tau = \nu P^2 t$ et effectuant le changement de variable $\alpha = iPr$, il vient

$$(2)\qquad \Delta\zeta + \zeta = -\frac{\partial \zeta}{\partial \tau}.$$

Pour résoudre cette équation, il est commode d'utiliser le calcul symbolique (transformation de Carson). L'image $\Phi(q, \alpha)$ de la fonction $\zeta(\tau, \alpha)$ est alors définie par

$$\Phi(q, \alpha) = q \int_0^\infty e^{-q\tau} \zeta(\tau, \alpha)\, d\tau.$$

Dans ces conditions, l'équation (2) peut être remplacée par l'équation symbolique

$$\Delta\Phi + (q + 1)\,\Phi = 0.$$

Effectuant le changement de variable $\beta = \sqrt{q + 1}\,\alpha$, on obtient une équation de Bessel d'ordre 0 dont la solution générale peut s'écrire

$$\Phi = A\,J_0(\beta) + B\,N_0(\beta),$$

J_0 et N_0 étant les fonctions de Bessel de première et de seconde espèce d'ordre 0.

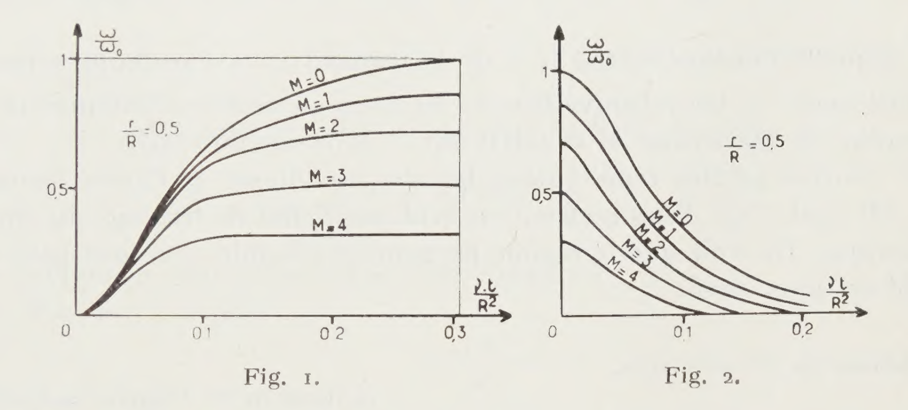


Fig. 1. Fig. 2.

Pour obtenir une solution qui donne à la vitesse sur l'axe une valeur non infinie, il faut prendre B égal à 0, ce qui donne

$$\Phi = A\,J_0\left(iP\sqrt{q+1}\,r\right).$$

Soient maintenant Λ l'image de ω et Π l'image de ψ. Compte tenu de la condition aux limites $\Lambda = \omega_0$ pour $r = R$, on trouve, tous calculs faits,

$$\Lambda = \omega_0 \frac{R}{r} \frac{J_1\left(iP\sqrt{q+1}\,r\right)}{J_1\left(iP\sqrt{q+1}\,R\right)}.$$

Revenant à la fonction réelle ω, l'équation générale du mouvement exprimée en fonction de t s'écrit

$$(3) \qquad \frac{\omega}{\omega_0} = \frac{R}{r} \frac{I_1\left(M\frac{r}{R}\right)}{I_1(M)} + 2\frac{R}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n}{M^2 + \alpha_n^2} \frac{J_1\left(\alpha_n \frac{r}{R}\right)}{J_0(\alpha_n)} e^{-(M^2+\alpha_n^2)\frac{\nu t}{R^2}},$$

avec

$$i\,I_1(\delta) = J_1(i\delta) \qquad \text{et} \qquad M = PR = \mu HR\left(\frac{\sigma}{\eta}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Les α_n désignent ici les zéros de la fonction de Bessel du premier ordre J_1.

Le premier terme du second membre de (3) correspond au régime permanent et le second au régime transitoire.

Amortissement. — A un instant t_1 le cylindre est brusquement arrêté. L'équation différentielle du mouvement est ici de la même forme que celle qui traduit la mise en vitesse, mais la solution doit satisfaire à des conditions initiales et aux limites différentes. Cette équation étant linéaire par rapport à la fonction et à ses dérivées, la solution s'obtiendra ici en retranchant de (3) une expression analogue à cette dernière, dans laquelle t est remplacée par $t - t_1$.

Dans le cas particulier où le mouvement liquide a atteint le régime permanent lors de l'arrêt brusque du cylindre, la solution est

$$\frac{\omega}{\omega_0} = -2\frac{R}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\alpha_n}{M^2+\alpha_n^2}\,\frac{J_1\left(\alpha_n\frac{r}{R}\right)}{J_0(\alpha_n)}\,e^{-(M^2+\alpha_n^2)\frac{\nu t}{R^2}}$$

dans laquelle l'instant initial ($t = 0$) correspond ici à l'arrêt du cylindre.

Conclusions. — On retrouve bien ici les deux paramètres fondamentaux : le nombre de Hartmann $M = \mu HR\,(\sigma/\eta)^{1/2}$ et le nombre $\nu t/R^2$.

Les courbes jointes représentent la mise en vitesse et l'amortissement pour r/R égal à 0,5. Elles mettent en évidence l'effet de freinage du champ magnétique. On voit que le régime permanent s'établit d'autant plus vite que M est plus élevé.

(*) Séance du 1er août 1960.

(*Laboratoire de Physique Industrielle, Faculté des Sciences d'Alger.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les relations de la théorie de la diffusion avec la mécanique quantique non relativiste.* Note (*) de M. **Jean-Claude Aron**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Différents travaux, notamment ceux de M. Fenyes [1] et Regnier [2] ont mis en relief les analogies que présentent les formules du mouvement brownien avec celles de la Mécanique quantique.

Considérons l'équation de la diffusion

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{1}^{i=3} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho u_i - \frac{k}{2}\frac{\partial \rho}{\partial x_i}\right) = 0, \tag{1}$$

avec ρ = densité de probabilité,

$$u_i = \lim_{t' \to t} \frac{1}{t'-t} \int (x'_i - x_i)\, P(\vec{x}t, \vec{x}'t')\, d\vec{x}' \qquad (P = \text{probabilité de transition}), \tag{2}$$

$$k\,\delta_{ij} = \lim_{t' \to t} \frac{1}{t'-t} \int (x'_i - x_i)(x'_j - x_j)\, P(\vec{x}t, \vec{x}'t')\, d\vec{x}', \tag{3}$$

$$\int P(\vec{x}t, \vec{x}'t')\, d\vec{x}' = 1. \tag{4}$$

(Les intégrales sont étendues à tout l'espace.)

M. Fenyes [1] a posé

$$k = \frac{\hbar}{m_0} \tag{5}$$

et montré que si l'on définit une vitesse

$$\vec{v} = \vec{u} - \frac{\hbar}{2m_0}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\log\rho, \tag{6}$$

l'équation (1) peut être assimilée à l'équation de continuité de la mécanique quantique.

2. Poursuivons dans cette voie et calculons $(1/2)\, m_0 v^2$. On obtient

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = \frac{1}{2} m_0 \left[u^2 - \frac{\hbar}{\rho m_0} u_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{\hbar^2}{4 m_0^2 \rho^2} \sum \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i}\right)^2 \right], \tag{7}$$

d'où, par (1) et après simplification,

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = \frac{1}{2} m_0 u^2 + \frac{\hbar}{2\rho}\left(\rho\, \text{div}\,\vec{u} + \frac{\partial \rho}{\partial t}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\Delta\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}}, \tag{8}$$

or, en théorie quantique, l'énergie est

$$W = \frac{1}{2} m_0 v^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\Delta\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}}. \tag{9}$$

Si l'on forme le lagrangien $\mathcal{L} = m_0 v^2 - \mathrm{W}$, on trouve par (8)

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m_0 u^2 + \frac{\hbar}{2\rho}\left(\rho \operatorname{div} \vec{u} + \frac{\partial \rho}{\partial t}\right) = \frac{1}{2} m_0 u^2 + \frac{\hbar}{2}\frac{\dot{\rho}}{\rho}, \tag{10}$$

$\dot{\rho}$ étant la dérivée locale (à x_j constants).

On peut donc exprimer le principe de Maupertuis sans faire intervenir un potentiel quantique, et en prenant, pour calculer l'intégrale d'action, la vitesse moyenne $\vec{u}$ des particules ou des éléments.

Pour expliquer le terme complémentaire, posons

$$\tau_0 = \frac{\hbar}{m_0 c^2} = \frac{\theta_0}{2\pi} \qquad (\theta_0 = \text{période de Compton}) \tag{11}$$

et appelons $\delta\rho$ la variation de la densité pendant la durée τ_0; on a au premier ordre

$$\dot{\rho} = \frac{\delta\rho}{\tau_0} = \frac{m_0 c^2 \delta\rho}{\hbar}.$$

Pour la densité $\rho\mathcal{L}$ de lagrangien, le terme complémentaire s'écrit $(1/2)\, m_0 c^2 \delta\rho$; c'est l'augmentation moyenne (au premier ordre), de la densité d'énergie pendant le temps τ_0.

3. Pour chercher la signification de τ_0, observons que les formules (2) à (4) définissent un état où le nombre de chocs par unité de temps est infini. Cette approximation exige que l'unité de temps soit grande par rapport à l'intervalle moyen entre les chocs; autrement dit, les formules comportent un seuil d'application.

Supposons d'abord nul le déplacement d'ensemble $\vec{u}$. La distance du point M (défini par $\vec{x}$) à sa position initiale, pourra être mesurée conventionnellement par la moyenne quadratique $\sqrt{k\,(t' - t)}$; la vitesse moyenne de la sphère de diffusion entre les instants t et t' est

$$\mathrm{W} = \sqrt{\frac{k}{t' - t}} \tag{12}$$

Pour $t' - t \to 0$, W est infini; si W_0 est la vitesse des éléments en propagation libre, les formules ci-dessus ne seront pas applicables pendant le temps où W sera d'ordre de grandeur supérieur à W_0.

Supposons que W_0 soit la vitesse de la lumière c; cette hypothèse est naturelle, car si l'on imagine le « vide » occupé aussi par des éléments chaotiques, leur vitesse moyenne doit être nulle dans tous les systèmes, ce qui exige qu'ils aient la vitesse c.

Ceci admis, le temps nécessaire pour que W devienne égal à $\mathrm{W}_0 = c$ est précisément, par (12)

$$\tau_0 = \frac{\hbar}{m_0 c^2}$$

et τ_0 pourra être considéré conventionnellement comme la durée du parcours libre. Si l_0 est le rayon de la sphère de diffusion au temps $t + \tau_0$, on aura

$$l_0 = c\tau_0 = \frac{h}{m_0 c} = \frac{\lambda_0}{2\pi} \qquad (\lambda_0 = \text{longueur d'onde de Compton})$$

et l_0 sera une représentation de la longueur de parcours libre.

Si l'on cesse de supposer $\vec{u} = 0$, il suffit de remarquer que le mouvement moyen défini par $\vec{u}$ est proportionnel à $t' - t$, tandis que la diffusion est proportionnelle à $\sqrt{t' - t}$; il en résulte que le déplacement moyen pendant la durée τ_0 est négligeable devant la diffusion, dans le cas où τ_0 peut être considéré comme infiniment petit; nous proposerons dans une prochaine Note de considérer que ce cas constitue l'approximation non relativiste.

4. Nous avons donc obtenu les résultats suivants :

1° Les lois du mouvement s'écrivent en remplaçant la notion de l'événement instantané par celle de l'événement s'étendant sur la durée τ_0;

2° Le principe de Maupertuis est la loi de base qui s'exprime au moyen de la grandeur de base $\vec{u}$; l'énergie W se déduit de $\mathcal{L}$ comme grandeur dérivée;

3° Le potentiel quantique est un pseudo-potentiel, traduisant les effets de la diffusion quand on calcule W à partir de $\mathcal{L}$.

Notons que le champ $\vec{u}$ n'étant pas conservatif, ne définit pas de ligne de courant; par ailleurs, $\vec{u}$ n'étant pas le vecteur dérivé de $\vec{X}$, il faut réintroduire $\vec{V}$ dans $\mathcal{L}$ pour écrire à partir de $\mathcal{L}$ les équations de Lagrange et d'Hamilton.

On déduit de (9) l'équation de Schrödinger en écrivant que pour une onde monochromatique ψ

$$\frac{\Delta\psi}{\psi} = \frac{\Delta\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} - \frac{m_0 v^2}{\hbar^2} = -\frac{2 m_0 W}{\hbar^2}. \tag{13}$$

(*) Séance du 17 août 1960.

(1) Fenyes, *Z. Physik*, 132, 1952, p. 80.

(2) Régnier, *Thèse*, 1955; *Ann. Inst. H. Poincaré*, 16, fasc. II, 1959.

MAGNÉTISME. — *Ferromagnétisme d'un réseau magnétique désordonné à basse température.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les théories du ferromagnétisme basées sur le modèle de Heisenberg se heurtent dans l'interprétation des propriétés magnétiques des métaux à de nombreuses difficultés. Ces théories n'expliquent pas pourquoi l'aimantation de saturation par atome magnétique à 0° K est en général égale à un nombre fractionnaire de magnétons de Bohr. Elles ne donnent pas correctement la variation de la température de Curie en fonction de la concentration d'impuretés contenues dans le métal. Elles ne rendent compte que de façon imparfaite de la cinétique des fluctuations d'aimantation au voisinage du point de Curie, comme l'ont montré les expériences de diffusion magnétique critique des neutrons. Toutes ces difficultés proviennent essentiellement de ce que le modèle de Heisenberg suppose les porteurs du magnétisme fixes dans le cristal, liés aux ions métalliques et répartis aux sommets d'un réseau régulier. En réalité, ces porteurs sautent d'un atome à l'autre en un temps $\tau_c < 10^{-12}$ s, ils ne forment donc ni un réseau régulier, ni un réseau fixe. Nous exposons ici une tentative de substituer au modèle de Heisenberg un modèle plus général tenant compte des mouvements désordonnés des porteurs du magnétisme.

1. Considérons un réseau cristallin régulier comportant N sites (atomes magnétiques). Notre modèle repose alors sur les hypothèses suivantes :

A. Les porteurs du magnétisme, au nombre de cN, sautent d'un site à l'autre en un temps moyen τ_c.

B. Lors des sauts, le spin du porteur conserve une orientation fixe.

C. Le nombre c de porteurs (électrons) par atome magnétique sera choisi égal à celui qui résulte de la détermination de l'aimantation de saturation à 0° K.

On pourrait chercher à justifier C en arguant du fait que les électrons magnétiques non considérés comme porteurs se trouvent répartis en nombre égal dans des bandes spin + et spin — et ne contribuent pas au ferromagnétisme. Quoi qu'il en soit, le modèle ainsi défini doit être considéré comme une tentative inspirée des réalités expérimentales et permettant d'effectuer des calculs, il n'a pas la prétention d'être déduit *a priori* des premiers principes.

L'hamiltonien $\mathcal{H}$ qui résulte de notre modèle s'écrit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathcal{R}(t)) = -g\beta H \sum_{l} S_{lz} - \sum_{l<m} 2J(r_{lm}(t))\,\vec{S}_l\vec{S}_m, \quad (1)$$

$\vec{r}_l(t)$ = rayon vecteur du spin (porteur) $\vec{S}_l$ à l'instant t ($l = 1, 2, \ldots, c$N);

$$r_{lm}(t) = |\vec{r}_l(t) - \vec{r}_m(t)|.$$

Les $r_{lm}(t)$ sont des fonctions aléatoires dont le temps de corrélation est τ_c. J (r_{lm}) est l'intégrale d'échange entre les porteurs S_l et S_m.

2. Il s'agit de déterminer les valeurs $G_\alpha(T)$, $G_\beta(T)$, ... des différentes grandeurs thermodynamiques G_α, G_β, ... (aimantation, chaleur spécifique, etc.) du système (1) lorsque celui-ci est en équilibre thermodynamique à la température T. A chaque instant t, les porteurs forment un certain réseau désordonné (configuration) $\mathcal{R}(t)$. Soit $G_{\alpha 0}(\mathcal{R}, T)$ la valeur que prendrait G_α si le système (1), en équilibre à la température T, était figé en $\mathcal{R}$. Soit $G_\alpha(t, T)$ la valeur « instantanée » (c'est-à-dire prise sur un intervalle de l'ordre de τ_c centré autour de l'instant t) de G_α relative à (1). $G_\alpha(t, T)$ obéit à une équation macroscopique du type

$$\frac{dG_\alpha(t, T)}{dt} = -\sum_\beta a_{\alpha\beta} \frac{G_\beta(t, T) - G_{\beta 0}(\mathcal{R}(t), T)}{T_{1\beta}(\mathcal{R}(t), T)}, \tag{2}$$

H étant supposé négligeable. En effet, $G_{\alpha 0}(\mathcal{R}(t), T)$, $G_{\beta 0}(\mathcal{R}(t), T)$, ... sont des fonctions très lentement variables de t [puisque pour l'immense majorité des configurations $\mathcal{R}$ possibles, on aura $G_{\alpha 0}(\mathcal{R}, T) \approx \langle G_{\alpha 0}(T) \rangle$, où $\langle G_{\alpha 0}(T) \rangle$ est défini par (5)]. $T_{1\beta}$ est le temps de relaxation de G_β, il est de l'ordre des temps de relaxation observés en résonance ferromagnétique (soit $T_{1\beta} \gg \tau_c$). La mesure de G_α fournit

$$G_\alpha(T) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau G_\alpha(t, T)\, dt, \tag{3}$$

où $\tau \gg \tau_c$ est le temps nécessaire à la mesure. (2) entraîne

$$G_\alpha(T) \approx \frac{1}{\tau} \int_0^\tau G_{\alpha 0}(\mathcal{R}(t), T)\, dt, \tag{4}$$

$$= \int G_{\alpha 0}(\mathcal{R}, T) f(\mathcal{R})\, d\mathcal{R} = \langle G_{\alpha 0}(T) \rangle. \tag{5}$$

$f(\mathcal{R})$ est la probabilité que les porteurs forment la configuration $\mathcal{R}$. Pour passer de (4) à (5), nous avons admis l'ergodicité des sauts des porteurs, c'est-à-dire que toute configuration $\mathcal{R}$ théoriquement possible se réalise effectivement avec sa probabilité $f(\mathcal{R})$ dans le temps τ. Le logarithme de la fonction de partition du système (1) est donc :

$$\langle \log Q(T) \rangle = \int \log \operatorname{Trace} e^{-\frac{\mathcal{H}(\mathcal{R})}{kT}} f(\mathcal{R})\, d\mathcal{R}. \tag{6}$$

3. Nous nous limiterons ici au cas où $c < 1$. Dans un travail précédent ([1]) que nous désignerons dans la suite par I, nous avons calculé $\langle \log Q \rangle$ aux basses températures avec les hypothèses suivantes :

a. Chaque site ne peut être occupé que par un seul porteur à la fois;

b. $f(\mathcal{R}) = \text{Cte}$. Toutes les configurations vérifiant *a* sont également probables.

Il résulte alors de I que toutes les grandeurs thermodynamiques de (1) se présentent sous forme de développements en série de puissances de $(1 - c)\, c^{-2}$

$$G_\alpha(T) = g_\alpha^{(0)}(T) + \sum_{n=1}^{\infty}{}' \frac{(1-c)^n}{c^{2n}}\, g_\alpha^{(n)}(T), \tag{7}$$

$g_\alpha^{(0)}(T)$ est la valeur fournie par la théorie classique des ondes de spin, mais avec des coefficients numériques modifiés. Le détail des calculs figure dans I. Aux très basses températures, $g_\alpha^{(n)}(T) \ll g_\alpha^{(0)}(T)$. Nous avons ainsi établi l'existence, au voisinage immédiat de l'état fondamental du système (1), d'excitations collectives du type « ondes de spin » pourvu que c ne soit pas trop petit. Il résulte de I que l'énergie des longues ondes de spin est sensiblement proportionnelle au carré de leur fréquence. Cependant, il faut noter que lorsque $f(\mathcal{R}) \approx$ Cte, la théorie classique des ondes de spin ne constitue qu'une première approximation des propriétés de (1), d'autant moins satisfaisante que c est plus petit. Il a été démontré qu'un réseau magnétique désordonné ne présente pas de ferromagnétisme lorsque $c < c_0(f(\mathcal{R}))$. Pour $f(\mathcal{R}) =$ Cte, c_0 est de l'ordre de 0,1 [2]. Il résulte donc de notre modèle qu'il ne doit pas exister de substances ferromagnétiques à 0° K pour lesquelles $c < c_0$, ce que confirme l'expérience [3].

(1) J. Seiden, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3006.
(2) Lafore et de Gennes, Rapport n° 447 du C. E. A.
(3) Le ferromagnétique de c le plus faible cité par Bozorth est Mn_4N ($c = 0,24$).

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences de Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Corrélations angulaires polarisées circulairement dans le cas de l'Europium* 152. Note (*) de MM. **Jean Berthier**, **Pierre Debrunner**, **Michel Lambert** et **Roland Lombard**, présentée par M. Louis de Broglie.

La non-conservation de la parité entraîne la polarisation longitudinale des électrons émis par un noyau dans une direction déterminée et donc si l'on repère dans une direction fixe l'électron et si un γ est émis ensuite, ce γ sera en général polarisé circulairement. Le degré de cette polarisation peut alors fournir des renseignements sur la nature de la désintégration β, sur les constantes de couplage et sur les éléments de matrice.

Ces indications se déduisent plus ou moins simplement de l'expérience selon qu'il s'agit de transitions permises ou interdites.

L'Europium 152 a l'avantage de présenter ces deux types de transition :

$$\beta \quad 3 \to 3 \to 2^{+}, \qquad \Delta J = 0 \quad \text{non.}$$

d'où transition permise avec un mélange Fermi et Gamow-Teller;

$$\beta \quad 3 \to 2 \to 0, \qquad \Delta J = 1 \quad \text{oui,}$$

d'où transition interdite du premier ordre.

Notre dispositif expérimental est très semblable à celui qu'ont utilisé d'autres auteurs ([1]) : électro-aimant à symétrie cylindrique et diffusion vers l'avant, sens du champ magnétique changé toutes les 5 mn.

Un des premiers problèmes à résoudre est le calcul dans des conditions expérimentales données de l'efficacité de l'électro-aimant comme analyseur de la polarisation circulaire d'un faisceau de photons. Cette efficacité dépend d'un grand nombre de facteurs (énergie des γ primaires, angle solide dans lequel ils sont émis, dimensions du cylindre de fer diffuseur, distance entre la source et le détecteur γ). Pour la calculer, nous avons fait un certain nombre d'hypothèses dont nous donnerons le détail dans une autre publication. Signalons seulement ici que dans une direction ψ, nous définissons un rayon moyen de diffusion par une méthode d'approximations successives. Toutes les grandeurs nécessaires sont alors calculées comme si tous les γ, correspondant à la direction ψ, étaient diffusés à partir du point M (MH = rayon moyen de diffusion).

Résultats. — Pour éprouver notre appareil et nos hypothèses de calcul, nous avons mesuré l'anisotropie du Co^{60} et nous avons trouvé

$$A = -0{,}336 \pm 0{,}032,$$

résultat en accord avec la théorie et avec nos précédentes mesures ([2]) réalisées avec une électronique assez différente.

En ce qui concerne la transition permise de l'Eu^{152}, deux séries de mesures réalisées avec deux électro-aimants différents nous ont donné les résultats suivants :

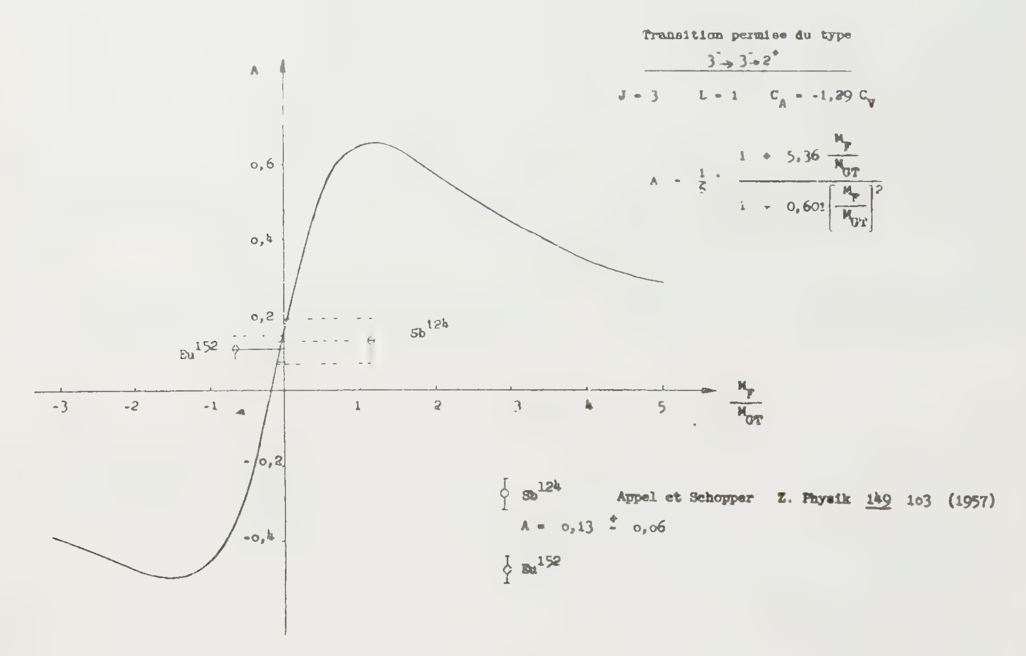
$$A = 0{,}111 \pm 0{,}045.$$

$$A = 0{,}108 \pm 0{,}040.$$

d'où

$$A = 0{,}106 \pm 0{,}032.$$

Il serait sans doute intéressant de comparer notre résultat avec celui qu'ont trouvé Appel et Schopper [3] pour une transition très analogue de Sb^{124} ($3^- \rightarrow 3^- \rightarrow 2^+$; énergie maximale 615 keV).



De la valeur expérimentale de l'anisotropie A, nous allons pouvoir déduire celle du rapport des éléments de matrice $y = NF/NGT$. En effet, nous connaissons [4] l'expression théorique de A en fonction de y, pour une transition

$$3^- \rightarrow 3^- \rightarrow 2^+, \qquad \text{avec} \quad J_1 = 3, \quad J_2 = 3, \quad L = J_3 - J_2 = 1.$$

Si, de plus, nous tenons compte que, d'après les dernières données,

$$C_A = -1{,}29\, C_V,$$

nous obtenons

$$A = \frac{1}{6}\,\frac{1 + 5{,}36\, y}{1 + 0{,}601\, y^2}.$$

La courbe de la figure 1 représente les variations de A en fonction de y. Si nous la coupons par une droite d'ordonnée A = 0,108 (valeur expéri-

mentale), nous trouvons deux valeurs de y :

$$y_1 = -0{,}060 \quad (-0{,}10 < y_1 < -0{,}002),$$
$$y_2 = 12{,}9 \quad (9{,}4 < y_2 < 20{,}5).$$

Si l'on admet la règle de sélection K ([5]) et si on la suppose responsable de la grande valeur du log *ft* et de la forte anisotropie $\beta\gamma$ de la transition interdite, on pourra penser que, par analogie avec ce qui a lieu pour cette transition ([6]), les éléments de matrice avec $\lambda = 1$ sont prédominants ($|y| < 1$).

(*) Séance du 17 août 1960.

([1]) H. SCHOPPER, *Nuclear Instr.*, 3, 1958, p. 158; R. M. STEFFEN, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 980.

([2]) P. DEBRUNNER et W. KÜNDIG, *Helv. Phys. Acta*, 30, 1957, p. 261.

([3]) H. APPEL et H. SCHOPPER, *Z. Physik*, 149, 1957, p. 103.

([4]) R. NATAF, *Comptes rendus du Congrès International de Physique Nucléaire,* Paris, 1959.

([5]) T. KOTANI, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 795.

([6]) J. W. SUNIER, P. DEBRUNNER et P. SCHERRER, *Nuclear Physics* (sous presse).

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés mixtes* Mo^{VI}-Mo^{V} *en milieux de faible acidité*. Note (*) de Mme **Simone Ostrowetsky**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans les isopolyacides du type hexamolybdique, nous avons montré précédemment [1] qu'on peut substituer deux ou trois atomes Mo^{VI} par Mo^{V}. Nous décrivons ici l'ion résultant du remplacement de 4 Mo^{VI}, qui se forme en milieux d'acidité correspondant aux tampons acétiques.

En poursuivant l'étude des composés mixtes Mo^{VI}-Mo^{V} dans des milieux moins acides que les précédents, notamment dans des tampons acétiques, nous avons constaté la formation d'un nouveau composé brun, identifiable grâce à son spectre très différent de ceux des deux précédents, avec maximum vers 325 mμ.



Fig. 1.

Les titrages de Mo^{VI} 0,02 M par Mo^{V} ont été effectués dans les mêmes conditions que précédemment, en milieux acide acétique 1 M-acétate de sodium 1 M, en diverses proportions pour faire varier le pH (se prémunir

contre l'oxydation par l'air). L'absorption est mesurée à diverses longueurs d'onde après 30 mn, en fonction de la proportion de Mo^{V} ajouté.

Les courbes présentent toutes une cassure (*fig.* 1) pour un rapport $Mo^{V}/Mo^{VI} = 2/1$. La partie qui suit cette cassure n'est pas horizontale, car Mo^{V} en excès intervient dans la formation d'un complexe acétique [2] de Mo^{V} dont l'absorption n'est pas négligeable. Elle ne peut d'ailleurs être prolongée très loin, car ce complexe s'hydrolyse facilement et précipite.

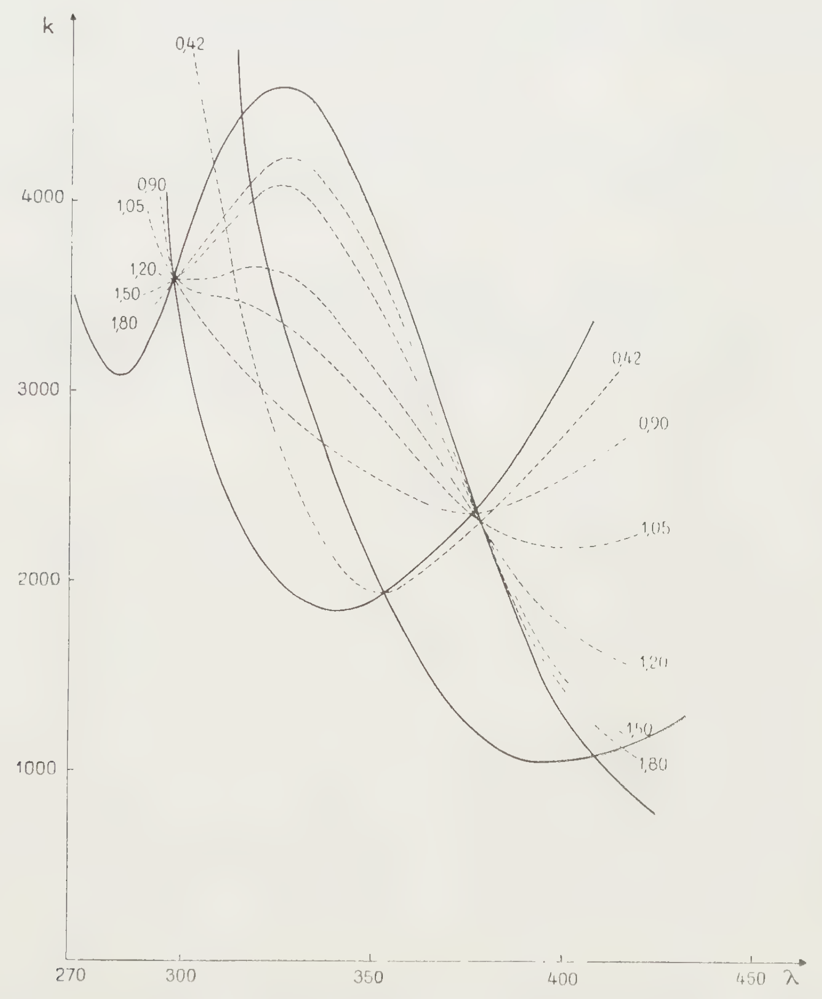


Fig. 2. — Spectres de solution pH 2,90 pour divers rapports M_{V}/M_{VI}.

Pour déterminer la valence de l'ion, on a titré par NaOH une solution correspondant aux proportions Mo^{V}/Mo^{VI} déterminées précédemment et constituée de molybdate $Mo^{VI}O_4Na_2$ et sel de Klason $Mo^{V}OCl_5(NH_4)_2$ [3], le pH de chaque point étant mesuré au bout de 20 h. Un premier point d'équivalence apparaît après addition de 2,25 NaOH par atome Mo^{V}; les additions plus poussées de réactif conduisent à un précipité de $MoO(OH)_3$,

puis à un deuxième point d'équivalence pour 3 NaOH, en accord avec la formation de l'ion $\left[\begin{matrix} Mo_2^{VI} \\ Mo_4^{V} \end{matrix} O_{17}\, H\right]^-$:

$$4\, Mo^V OCl_5^{--} + 2\, Mo^{VI}O_4^{--} + 9\, OH^- \rightarrow \left[\begin{matrix} Mo_2^{VI} \\ Mo_4^{V} \end{matrix} O_{17} H\right]^- + 20\, Cl^- + 4\, H_2O$$

$$\downarrow {+3\, OH^- \atop +4\, H_2O}$$

$$2\, Mo^{VI}O_4^{--} + 4\, MoO(OH)_3.$$

Nous avons procédé à l'étude de la stabilité de cet anion (4) dans des tampons acétiques ou chloracétiques; on peut faire les constatations suivantes :

a. Aux pH > 4,5, Mo O (OH)$_3$ précipite, le complexe étant détruit, à moins qu'il ne soit stabilisé par un excès de molybdate. Dans ce dernier cas, les absorptions sont la somme de celles du complexe et des ions molybdiques en excès.

b. Pour 3 < pH < 4,5, le complexe se forme quantitativement, si la concentration des réactifs est suffisante (de l'ordre de 0,01). Sinon, l'absorption du maximum diminue, en même temps que son abscisse (310 mμ), ce qui le rapproche du complexe acétique. C'est une preuve que la formation n'est plus quantitative, Mo^V non combiné se trouvant à l'état de complexe acétique.

c. A pH < 3, les composés à $Mo^V/Mo^{VI} = 1/2$ et 1 apparaissent, d'autant plus facilement que le pH est plus faible et le rapport Mo^V/Mo^{VI} plus faible.

Les mélanges les moins riches en Mo^V passent par le premier point isobestique correspondant aux composés 1/2 et 1 (360 mμ) tandis que tous les autres passent par les points d'abscisse 295 et 378 mμ qui appartiennent aux composés 1 et 2 purs, ce qui montre qu'il n'existe pas de composé intermédiaire entre ceux-ci (*fig.* 2).

On l'a vérifié également pour différents mélanges tampons de pH variant entre 2,6 et 3,25, en calculant comme précédemment les proportions de Mo^V à l'état de composé 1/2, 1 et 2, par mesure des absorptions des divers complexes à 750, 450 et 320 mμ. On retrouve de cette façon la totalité du Mo^V introduit.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4168 et 251, 1960, p. 373.

(2) On s'est assuré par ailleurs qu'il ne perturbait pas la formation du composé étudié.

(3) Préparé selon J.-P. Simon et P. Souchay, *Bull. Soc. Chim. France*, 1956, p. 1402.

(4) Le sel d'ammonium solide a été décrit par W. F. Jakob et M. R. Reznar, *Chem. Listy*, 26, 1933, p. 461; *Coll. Trav. Chim. Tchécosl.*, 5, 1933, p. 95.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La bromo-2 cyclobutanone et sa régression en composés cyclopropaniques.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Conia** et **Jean-Louis Ripoll**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'action de réactifs basiques (NaOH, CO_3Na_2 et NH_4OH ; NH_3 liquide ; C_2H_5ONa) sur la bromo-2 cyclobutanone conduit, avec d'excellents rendements, aux dérivés correspondants de l'acide cyclopropanecarboxylique (sels-amide-ester). L'action de l'eau donne elle-même cet acide.

On sait que la plupart des régressions et extensions de cycles, dans lesquelles on passe des composés cyclobutaniques aux cyclopropaniques et inversement, mettent en jeu des réactions par carbocations ([1]).

D'autre part, il est bien connu que la déshalogénation des α-halogéno-cétones par les réactifs nucléophiles peut conduire à des composés différents : produit de substitution, de débromhydratation, de réduction, etc. et surtout à des acides, ou dérivés, nés d'une transposition intramoléculaire (Favorsky) [*voir*, par exemple, ([2])].

Cependant, chez les α-halogénocyclanones, de telles transpositions n'ont été signalées que pour les cyclohexanones et les cétones à plus grand cycle.

Nous rapportons ici quelques résultats concernant la *régression de cycle extrêmement facile, subie par la bromo-2 cyclobutanone, lorsqu'elle est mise en présence de certains réactifs nucléophiles et même en présence d'eau ; on est ainsi conduit aux dérivés correspondants de l'acide cyclopropane-carboxylique.*

Bromo-2 cyclobutanone. — A notre connaissance, seuls Ramirez et Bellet ([3]) décrivent cette cétone, qu'ils ont obtenue par action du brome sur la cyclobutanone; ils donnent simplement quelques constantes : $É_{14}$ 68-70°; n_D^{25} 1,5038; d_{25}^{25} 1,671; la 2.4-DNPH, F 127-128°, chez laquelle ils remarquent la faible mobilité du brome, et qu'ils ont pu transformer en bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone de la cyclobutanedione-1.2.

Nous avons préparé la bromo-2 cyclobutanone de manière identique : dans une solution chloroformique (250 ml) de cyclobutanone (19 g) [obtenue par ozonisation du méthylènecyclobutane en présence de pyridine, selon ([4])], agitée à 35°, on ajoute peu à peu une solution de 43,5 g de brome dans 50 ml du même solvant (le démarrage est lent); après lavage à l'eau, puis à l'eau bicarbonatée, on décante la couche organique et rectifie; on obtient environ 31 g de cétone monobromée pure (Rdt 85 %), $É_{20}$ 79°, n_D^{23} 1,5040; $\lambda_{max}^{isooctane}$ 310 mμ (159); λ_{max}^{EtOH} 300 mμ (202); ν (C=O) 1795 cm⁻¹. [On sait que la cyclobutanone elle-même accuse : $\lambda_{max}^{cyclohexane}$ 273 mμ (16); 281 mμ (20); 290 mμ (18) et ν (C=O) 1775 cm^{-1} ([4]).]

Réactions avec régression de cycle. — A la température ordinaire, on transforme très facilement la bromo-2 cyclobutanone en acide cyclopropanecarboxylique, par action : de la soude éthanolique (introduction lente de la cétone bromée dans le réactif et abandon pendant une heure), ou du carbonate de sodium (agitation du mélange hétérogène : cétone bromée, eau saturée de carbonate, jusqu'à dissolution de celle-là) ou de l'ammoniaque (même mode opératoire). Dans ces exemples, on utilise au moins deux moles de réactif pour une mole de cétone bromée. L'acide cyclopropanecarboxylique est isolé par extraction à l'éther après acidification par l'eau chlorhydrique (il n'y a pratiquement pas formation de corps non acides). La couche éthérée est séchée et le solvant évaporé; les rendements en acide brut sont voisins de 90 %; dans la réaction avec CO_3Na_2, l'acide brut est presque pur : 2,5 g de bromocyclobutanone donnent 1,2 g d'*acide cyclopropanecarboxylique* ($C_4H_6O_2$). Ce dernier accuse les constantes ci-après : $É_{11}$ 82°; F 14-15°; n_D^{22} 1,4380; anilide, F 111°, tous nombres en accord avec ceux de la littérature [5].

De même, quelques heures d'ébullition du mélange hétérogène : cétone bromée, eau distillée (jusqu'à dissolution de celle-là) permettent d'isoler, après refroidissement, par extraction à l'éther, dessiccation et rectification, le même acide cyclopropanecarboxylique, avec un excellent rendement.

Par action de l'ammoniac liquide, la bromocyclobutanone conduit à la *cyclopropanecarboxamide* (C_4H_7ON). La cétone bromée (1 g) est introduite dans l'ammoniac (10 ml), puis on laisse celui-ci s'évaporer; le résidu est repris par du chloroforme bouillant (25 ml), le bromure d'ammonium, insoluble, est séparé et le solvant évaporé sous vide; on obtient 0,4 g d'amide brute, F 112° (Rdt 70 %) qui, recristallisée dans le chloroforme, fond bien à 123-125° (0,3 g), en accord avec [5]; dans le spectre infrarouge on constate les bandes de la fonction amide primaire à 1 660 et 1 625 cm^{-1}.

Par action de l'éthylate de sodium en suspension dans l'éther anhydre, la bromocyclobutanone conduit au *cyclopropanecarboxylate d'éthyle* ($C_6H_{10}O_2$). On introduit la cétone bromée dans la suspension (en léger excès) et agite pendant 15 mn à la température ordinaire. Après neutralisation par l'eau chlorhydrique, on décante la phase éthérée qu'on sèche et rectifie. L'ester obtenu (1,03 g à partir de 2 g de cétone bromée, Rdt 67 %) a pour constantes : $É_{15}$ 45-46°; n_D^{29} 1,4163; ν (C=O) 1725 cm^{-1}, absence de bandes OH (vers 3 400 cm^{-1}) et de bandes C=C (vers 1650 cm^{-1}), constantes et spectre en accord avec ceux de la littérature [6].

Connaissant les échecs auxquels ont conduit les tentatives de régression de cycle à partir des halogéno-2 cyclopentanones [7], la signalisation d'un seul cas de transposition de Favorsky par action de CO_3K_2 sur une halogénocyclanone [8] et, d'une façon générale, l'obtention toujours partielle

d'une telle transposition dans les cas les plus favorables (2), on peut constater que la bromo-2 cyclobutanone se conduit dans ce domaine d'une manière très particulière.

L'excellence des rendements et la facilité de la réaction permettent d'envisager cette régression comme méthode de synthèse de composés cyclopropaniques peu accessibles autrement.

Une prochaine Note traitera de réactions de cette même cétone avec quelques réactifs nucléophiles, sans régression de cycle.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) J. D. ROBERTS et R. H. MAZUR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2509.

(2) R. JACQUIER, *Bull Soc. Chim.*, 17, 1950, p. D 35; B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1363; W. G. DAUBEN, C. F. HISKEY et M. A. MUHS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2082.

(3) F. RAMIREZ et R. T. BELLET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 491.

(4) J. M. CONIA et P. LERIVEREND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1078.

(5) M. J. SCHLATTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1733.

(6) A. F. FERRIS, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 780.

(7) A. FAVORSKY et V. BOSHOWSKY, *Bull. Soc. Chim.*, 36, 1924, p. 1733; A. MOUSSERON et R. JACQUIER, *Bull. Soc. Chim.*, (V), 16, 1949, p. 202.

(8) C. D. GUTSCHE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3513.

(*Faculté des Sciences de Caen.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques esters et acides pinane-phosphoniques et phosphiniques.* Note (*) de MM. **Georges Quesnel, Marcel de Botton, Antoine Chambolle** et **Raymond Dulou**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les esters et acides phosphoreux et hypophosphoreux réagissent sur les α- et β-pinènes en donnant les esters et acides 2- et 10-pinane-phosphoniques et phosphiniques.

L'addition des phosphites dialcoyliques sur les doubles liaisons conjuguées avec certains groupements actifs permet de préparer avec de bons rendements des phosphonates [1]. Lorsque le carbure oléfinique ne possède aucune autre fonction proche de la double liaison, cette réaction n'a lieu que lorsqu'elle est initiée par la décomposition d'un peroxyde ou éventuellement par des rayonnements ultraviolets. Les rendements sont en général faibles du fait des réactions secondaires de polymérisation du carbure éthylénique et de la télomérisation, le dérivé phosphoreux jouant le rôle de télogène [2]. L'addition a lieu dans une direction contraire à la règle de Markownikoff et peut être comparée à une réaction du type Michaël, le dérivé phosphoreux étant le réactif nucléophile.

Nous avons utilisé cette réaction en vue d'obtenir des acides et des esters phosphoniques et phosphiniques terpéniques.

Dans une première série d'expériences nous avons fait réagir le phosphite diéthylique sur les α- et β-pinènes et sur le camphène. Ensuite, nous avons constaté que les acides phosphoreux et hypophosphoreux réagissent de la même façon sur le *l*.α-pinène.

Les produits à faire réagir sont dissous, soit dans l'alcool ou l'éther de pétrole quand le réactif nucléophile est l'ester phosphoreux, soit dans le dioxanne contenant 35 % d'eau quand ce réactif est l'acide phosphoreux ou hypophosphoreux. Dans toutes nos expériences, la quantité du dérivé phosphoreux était environ le double de celle du carbure éthylénique. Le catalyseur, peroxyde de benzoyle ou de cyclohexanone, est ajouté avant de porter la solution à l'ébullition à reflux. La progression des réactions est suivie par des mesures polarimétriques. Les esters sont isolés par distillation, les acides par dissolution sélective et salification-acidification fractionnées. L'identité des composés obtenus a été vérifiée par analyse élémentaire, calcul de la réfraction moléculaire [3] et de la masse moléculaire.

De ces expériences, il ressort que :

1° la quantité de catalyseur nécessaire pour que la réaction soit complète est de 20 % par rapport au carbure éthylénique;

2° la réaction est environ trois fois plus lente pour l'α-pinène que pour le β-pinène (15 h au lieu de 5 h à 78°);

3° dans les mêmes conditions, le camphène ne réagit pas;

4° les variations des rotations des mélanges réactionnels, observées au cours des différentes réactions, sont pratiquement proportionnelles aux temps. Dans le cas du *d*.α-pinène, les rotations des solutions, $(\alpha)_{578}$ (sous 10 cm), passent de + 5°,64 à + 12°,1, dans le cas du β-pinène, de — 2°,0 à — 9°,7;

5° le phosphonate primaire obtenu à partir du β-pinène est plus stable que les phosphonates secondaires obtenus à partir des α-pinènes;

6° les spectres dans l'infrarouge des phosphonates obtenus à partir des α- et β-pinènes, sont semblables, à l'exception d'une bande supplémentaire à 890 cm^{-1} dans ceux provenant des *l*. et *d*.α-pinènes; elle se trouve également dans le spectre de l'α.-pinène initial. Ces spectres ne nous permettent pas de préjuger de la possibilité d'une transposition interne du pont pendant la réaction, comme c'est le cas dans l'hydrochloruration des pinènes.

Les caractéristiques physiques des composés de départ étaient :

α-pinène dextrogyre (pinène d'Alep). É 154°; d_4^{20} 0,858; n_D^{20} 1,4659; $[\alpha]_{578}$ + 49°,9, $[\alpha]_{436}$ + 97°0, dispersion D_{578}^{436} 1,944.

α-pinène lévogyre (pinène de Bordeaux). $É_{13}$ 44°; d_4^{20} 0,858; n_D^{20} 1,4670; $[\alpha]_{578}$ — 40°,5, $[\alpha]_{436}$ — 78°,6, D_{578}^{436} 1,940.

β-pinène. $É_{13}$ 52°; d_4^{20} 0,868; n_D^{20} 1,4780; $[\alpha]_{578}$—22°,0, $[\alpha]_{436}$—22°,33, D_{578}^{436} 1,015.

Camphène. F 49°; $[\alpha]_{578}$ — 39°,0, $[\alpha]_{436}$—83°,9 (c = 10 %, $CHCl_3$); D_{578}^{436} 2,15.

Phosphite diéthylique. $É_{15}$ 80°; d_4^{20} 1,075; n_D^{20} 1,4080.

Acide phosphoreux. F 73°; c = 97 %.

Acide hypophosphoreux, solution à 50 %.

Par réaction de l'α-pinène dextrogyre sur le phosphite diéthylique, nous avons obtenu le *d*.2-pinane-phosphonate diéthylique avec un rendement de 42 %, ses constantes sont : $É_1$ 116-117°; $d_4^{22,5}$ 1,012; $n_D^{22,5}$ 1,4653; $[\alpha]_{578}$ + 75°,65, $[\alpha]_{546}$ + 86°,9, $[\alpha]_{436}$ + 156°,6, D_{578}^{436} 2,07.

Le *l*.2-pinane-phosphonate diéthylique est obtenu avec un rendement de 48 % : $É_1$ 117°; d_4^{23} 1,011; n_D^{23} 1,4595; $[\alpha]_{578}$— 68°,1, $[\alpha]_{546}$—78°,1, $[\alpha]_{436}$ — 140°,9, D_{578}^{436} 2,07.

A partir du β-pinène, nous obtenons le *l*.10-pinane-phosphonate diéthylique. Rdt 55 %. $É_{17}$ 186°; d_4^{23} 1,032; n_D^{23} 1,4672; $[\alpha]_{578}$ — 48°,0, $[\alpha]_{546}$ — 54°,7, $[\alpha]_{436}$ — 95°,5, D_{578}^{436} 1,99.

Les formules présumées de ces composés sont :

2- et 10- pinane-phosphonates diéthyliques

acide 2-pinane phosphinique

L'acide *l*.2-pinane-phosphonique, qu'il provienne soit de la réaction de l'acide phosphoreux sur le *l*.α-pinène, soit de l'hydrolyse de l'ester correspondant, est une huile brunâtre. Dans les deux cas la masse moléculaire trouvée par acidimétrie correspond à celle calculée à 0,5 % près.

L'acide hypophosphoreux réagit sur le *l*.α-pinène en donnant avec un rendement de 15 % l'acide 2-pinane-phosphinique (ou acide 2-pinane phosphoneux); c'est une huile jaunâtre. d_4^{20} 1,030; n_D^{20} 1,4851; $[\alpha]_{578}$ — 84°,7, $[\alpha]_{546}$ — 97°,2, D_{578}^{546} 1,15. Sel de sodium : F 220° (dioxanne); soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, insoluble dans l'éther.

(*) Séance du 17 août 1960.

(1) N. Kreutzkamp, H. Schindler et M. Genser, *Angew. Chemie*, 70, 1958, p. 438; *Ber.*, 92, 1959, p. 1695; W. H. C. Rueggeberg, J. Chernak et I. M. Rose, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5336; G. Schwarzenbach, P. Ruchsthul et J. Zurc, *J. Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 455; A. N. Pudovik et coll., *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 73, 1950, p. 327 et 499; 80, 1951, p. 65; 83, 1952, p. 865; 85, 1952, p. 349; *Zhur Obshch. Khim.*, 22, 1952, p. 462, 467, 473, 1143, 1371, 2047 et 2052; 23, 1953, p. 263; 24, 1954, p. 1026; 25, 1955, p. 2173; 29, 1959, p. 3338-3342; *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1949, p. 522; 1952, p. 940; 1953, p. 636; Mc Connell et H. Coover, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1161; L. D. Freedman et G. O. Doak, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 488; E. Marnozewska, Wieczorkowska et J. Michalski, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1886; Riddle, *Monomeric acrylic-esters*, Reinhold Publ. Corp., p. 185-186.

(2) S. Preis, T. C. Meyers et E. V. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3411 et 6225; A. R. Stiles, W. E. Vaughan et F. F. Rust, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 714; C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 2049; 25, 1960, p. 665; G. Quesnel, Brevet français n° 1.228.328.

(3) G. Quesnel et G. Mavel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 695.

(*Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la conversion de la prunine en glucoside-7 kaempférol et sa signification biogénétique.* Note de M. **Henri Pacheco**, présentée par M. Marcel Delépine.

La prunine (I) a été convertie, sous l'action de l'eau oxygénée, en glucoside-7 aromadendrine (II), qui a été oxydée en glucoside-7 kaempférol (III) par une solution de bisulfite de sodium.

Beaucoup d'étapes intermédiaires restent à préciser dans la biosynthèse des composés flavoniques [1]. Il a déjà été montré que, par voie chimique, les flavanones peuvent être hydroxylées en hydroxy-3-flavanones (flavanonols) et que celles-ci peuvent être déshydrogénées en hydroxy-3 flavones (flavonols). Plusieurs méthodes ont été décrites pour effectuer ces réactions qui donnent une idée des relations biogénétiques susceptibles d'exister entre ces trois types de substances [2]. Le fait que les aglycones sont surtout localisés dans le bois de cœur et leurs hétérosides dans les feuilles et l'aubier, laisse supposer :

— que l'hydroxylation en 3 des flavanones et la déshydrogénation des flavanonols en flavonols s'effectueraient non pas sur les aglycones libres mais sur leurs hétérosides;

— que les aglycones seraient libérés après transfert des hétérosides dans l'aubier et hydrolyse enzymatique.

(I) $\xrightarrow{H_2O_2}$ (II) $\xrightarrow{SO_3NaH}$ (III)

A la première hypothèse, nous venons d'apporter deux arguments :

a. Nous avons converti un glucoside de flavanone [β-D-glucopyranosyloxy-7 dihydroxy-5.4′ flavanone] ou prunine (I) en un glucoside de flavonol [β-D-glucopyranosyloxy-7 trihydroxy-3.5.4′ flavone] ou glucoside-7 kaempférol (III)], par l'intermédiaire du glucoside de flavanonol [β-D-glucopyranosyloxy-7 trihydroxy-3.5.4′ flavanone] ou glucoside-7 aromadendrine (II)].

b. Nous avons montré l'existence d'un couple naturel : glucoside de flavanone-glucoside de flavanonol. Du bois de *Prunus Mahaleb* [3] et de *Prunus Persica* [4], nous avons isolé la prunine (I) et deux glucosides de flavanonols [3] dont l'un dérive de l'Aromadendrine; nous avons prouvé qu'il s'agit de la β-D-glucopyranosyl-7 aromadendrine (II) en la comparant avec le produit obtenu par hydroxylation en 3 de la prunine [4].

Voici dans quelles conditions s'effectue le passage de la prunine (I) au glucoside-7 kaempférol (III).

a. Conversion de la prunine (I) *en glucoside-7 aromadendrine* (II). — 500 mg de prunine sont dissous dans 10 ml d'une solution de soude 2 N, refroidie vers 0°. Après addition de 0,5 ml d'eau oxygénée à 30 %, la solution est abandonnée 15 h vers 0°. Après une nouvelle addition de 0,5 ml d'eau oxygénée à 30 % et un nouveau séjour vers 0° pendant 24 h, le pH est ajusté à 4 avec de l'acide acétique. Cette solution est soumise à la chromatographie sur des feuilles de papier Whatmann n° 1 (solvant : butanol-Ac OH-H_2O). La révélation avec le perchlorure de fer d'une bande prélevée sur la feuille de papier permet de déceler deux zones dont la plus importante a un R_f de 0,45. Le produit correspondant à cette zone est élué par le méthanol bouillant. Le solvant évaporé sous vide, il reste un produit beige, amorphe, ne cristallisant dans aucun solvant, précipitant par addition d'acétone au méthanol, fondant vers 175°. Ce produit est la glucoside-7 aromadendrine; en effet :

— ses réactions colorées sont celles des flavanonols [2];

— le R_f du glucoside est différent de celui de l'aglycone;

— l'hydrolyse donne du D-glucose et de l'aromadendrine, identifiés par chromatographie sur papier;

— son spectre ultraviolet présente un seul maximum vers 285 mμ (alcool);

— enfin, il peut être converti en glucoside-7 kaempférol.

b. Conversion de la glucoside-7 aromadendrine (II) *en glucoside-7 kaempférol* (III). — Le glucoside de flavanonol amorphe (II) (280 mg) est dissous dans 10 ml d'une solution de bisulfite de sodium à 10 %. Après 2 h d'ébullition et refroidissement, se dépose un produit jaunâtre qu'on essore et fait cristalliser deux fois dans l'eau (F 250° après séchage sous vide, sur P_2O_5 spectre ultraviolet, trois maximums : 265, 325 et 367 mμ). L'hydrolyse chlorhydrique libère du D-glucose et du kaempférol, identifiés par chromatographie sur papier. L'acétylation (anhydride acétique-acétate de sodium fondu, É 2 h) donne un dérivé hepta-acétylé, fondant à 240° (aiguilles dans l'alcool) :

Analyse élémentaire : $C_{35}H_{34}O_{18}$, calculé %, C 56,60; H 4,58; trouvé %, C 56,50; H 4,57. Spectre ultraviolet (alcool) : 2 maximums à 250 et 300 mμ.

Le glucoside-7 kaempférol n'était pas décrit; seul les R_f dans différents solvants étaient mentionnés dans la littérature (5). Harborne, dans une Communication privée, nous signale qu'il vient d'obtenir également le glucoside-7 kaempférol par oxydation de la glucoside-7 aromadendrine (sinensine) extraite de *Primula Sinensis* (6).

(1) L. CRONENBERGER, *Thèse des Sciences naturelles* (2e sujet), Lyon, juillet 1960.
(2) H. PACHECO, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 971.
(3) H. PACHECO, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1106.
(4) H. PACHECO, publication en cours.
(5) J. B. HARBORNE, *J. Chromat.*, 2, 1959, p. 581.
(6) J. B. HARBORNE, *Biochem. J.* (sous presse).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'aminométhyl-1 cyclohexène et sa désamination nitreuse.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Henri Daunis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le cyanocyclohexène est réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium en aminométhyl-1 cyclohexène qui, par désamination nitreuse, conduit à un mélange de cycloheptène-2 ol-1 (agrandissement de cycle) et de cyclohexénylcarbinol.

La réduction du cyanocyclohexène par l'hydrure double de lithium et d'aluminium donne, d'après Mousseron et ses collaborateurs [1], la cyclohexylméthylamine; par contre, en utilisant le sodium et l'alcool, il se formerait un mélange d'amines éthylénique et saturée. Nous avons constaté qu'en effectuant la réduction à -10°, en milieu éthéré, l'hydrure double conduit uniquement à l'amine éthylénique ou *aminométhyl-1 cyclohexène* (I).

Il ne semble pas que les aminométhyl-1 cyclènes aient été soumis à la désamination nitreuse et que la transposition de Demjanov ait été signalée dans cette série de composés. Il était intéressant d'examiner l'influence de la liaison intracyclique sur l'évolution de ces phénomènes. On pouvait prévoir les possibilités suivantes :

CH_2-NH_2 (I) → OH ⇌ O (II); OH (III) et (IV); CH_2OH (V)

En fait, nous avons constaté la formation du *cycloheptène-2 ol-1* (III) et du *cyclohexène-1 yl-carbinol* (V); nous n'avons pas trouvé de cycloheptanone (II), l'indice de carbonyle du mélange obtenu est nul, non plus que de cycloheptadiène-1.3 (IV).

La désamination nitreuse donne un rendement global en alcool (III) et (V) de 55 à 60 %; les proportions respectives étant de 52 à 56 % de (III) et de 44 à 48 % de (V). Ces proportions ont été déterminées par chromatographie en phase vapeur et évaluation planimétrique des surfaces correspondant à chacun des pics.

La séparation des deux alcools a été faite par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante (hauteur, 1 m; vitesse de rotation, 2500 t/mn); on a ainsi réussi à isoler le cycloheptène-2 ol-1 pur.

Par hydrogénation catalytique du mélange de (III) et (V), on a obtenu un mélange de *cycloheptanol* et de *cyclohexylcarbinol*; par phtalisation fractionnée, c'est-à-dire par action de l'anhydride *o*-phtalique d'abord seul pour estérifier l'alcool primaire, puis en milieu pyridinique pour estérifier l'alcool secondaire, on a pu séparer les esters *o*-phtaliques acides cristallisés des deux alcools saturés. L'ordre des cycles des deux alcools saturés et, par conséquent, des alcools éthyléniques, est confirmé.

En résumé, la désamination nitreuse de l'aminométhyl-1 cyclohexène évolue sensiblement comme celle de l'aminométhylcyclohexane étudiée par Smith et Baer [2]; on constate cependant que la transposition de Demjanov, c'est-à-dire la formation d'un alcool avec agrandissement de cycle, se fait en proportion un peu plus faible (50 %) avec l'amine éthylénique qu'avec l'amine saturée (63 %).

Aminométhyl-1 cyclohexène $C_7H_{13}N$ (I) : Liquide incolore, visqueux, se carbonate à l'air et jaunit à la lumière; $É_{12}$ 55-57°; *picrate*, F 181°, litt. [1] F 175°; *dérivé N-benzoylé*, composé huileux; *dérivé* N-*p-nitrobenzoylé*, F 193°.

Aminométhylcyclohexane $C_7H_{15}N$: Liquide visqueux, $É_{12}$ 47-48°, obtenu par hydrogénation catalytique de (I); *picrate*, F 185°, en accord avec [1]; *dérivé* N-*benzoylé*, F 95°, litt. [3] F 105-107°; *dérivé* N-*p-nitrobenzoylé*, F 186°.

Cycloheptène-2 ol-1 $C_7H_{12}O$ (III) : Liquide visqueux, $É_9$ 66-68°; d_4^{25} 0,952; n_D^{25} 1,4838; *ester dinitro-2.4 benzoïque*, F 86°.

Cycloheptanol $C_7H_{14}O$: *Ester o-phtalique acide*, F 99°, litt. [2] F 100-102°.

Cyclohexène-1 yl-carbinol $C_7H_{12}O$ (V) : Liquide visqueux, $É_9$ 79°,5; d_4^{25} 0,977; n_D^{25} 1,4870; *ester dinitro-2.4 benzoïque*, F 94°.

Cyclohexylcarbinol $C_7H_{14}O$: *Ester o-phtalique acide*, F 112°, litt. [2] F 119°.

Les détails expérimentaux seront publiés ultérieurement.

(1) M. Mousseron, R. Jacquier, Mme Mousseron-Canet et R. Zagdoun, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 1042.

(2) S. Smith et R. Baer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4564.

(3) M. Mousseron, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 203; R. Kon, *Chem. Soc.*, 1926, p. 1797; L. Ruzicka et W. Brugger, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 399; J. Gutt, *Ber.*, 40, 1907, p. 2061.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique, 1, rue Raulin, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du thiocyanate d'iode sur les phénols et les naphtols.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **Claude Raby**, transmise par M. René Fabre.

Après avoir étudié les réactions d'addition en série éthylénique ([5]) les auteurs envisagent les réactions de substitution du thiocyanate d'iode avec les phénols et les naphtols et la nature des dérivés formés.

Les réactions du thiocyanate d'iode ne sont pas limitées à l'addition aux doubles liaisons; la substitution est également possible avec certains dérivés aromatiques, en particulier les phénols et les naphtols. Les indices de thiocyanate d'iode laissent prévoir quels composés se sont formés. Nous les avons isolés et analysés.

Indices de thiocyanate d'iode des phénols et des naphtols. — Les indices ont été mesurés avec une solution de SCNI 2/3 N dans le benzène.

Phénols et naphtols.	Indices.	Nombre de moles de SCNI disparues pour 1 mole de substance.
Phénol	218,4	1
o-crésol	236,2	1
m-crésol	234,3	1
p-crésol	235,7	1
Thymol	169,5	1
Pyrocatéchol	238,1	1
Résorcinol	453,3	2
Hydroquinone	450,8	2
Pyrogallol	615,3	3
Phloroglucinol	624,2	3
Naphtol-1	341,6	2
Naphtol-2	172,3	1

Pour les phénols, le pyrocatéchol mis à part, le nombre des substitutions est égal à celui des hydroxyles. Le thymol, d'autre part, représente un cas particulier sur lequel nous reviendrons.

Étude des dérivés obtenus. — La préparation et l'analyse des dérivés obtenus sont identiques à celles décrites pour les dérivés d'addition sur les éthyléniques dans la précédente Note ([5]).

1° *Dérivés des phénols.* — *a.* Dérivés monosubstitués : *le phénol ordinaire, les o-, m- et p-crésols*, donnent des cristaux légèrement colorés en jaune, *le pyrocatéchol*, une masse rouge brun. La solution obtenue par action de l'eau bouillante abandonne par refroidissement des cristaux blancs, correspondant aux dérivés thiocyanés étudiés par Kaufmann ([2]) et par l'un de nous ([4]).

Phénols.	Dérivés obtenus.	F(°).	S(%) calculé.	S(%) trouvé.
Phénol ordinaire	*p*-thiocyanophénol	53-54	21,10	20,95
o-crésol	Thiocyano-1 hydroxy-4 méthyl-5 benzène	61	19,40	19,15
m-crésol...............	Thiocyano-1 hydroxy-4 méthyl-6 benzène	66	19,40	19,10
p-crésol...............	Thiocyano-1 hydroxy-2 méthyl-5 benzène	liquide	19,40	19,18
Pyrocatéchol...........	Thiocyano-1 dihydroxy-3.4 benzène	143	19,16	19,12

La fraction insoluble dans l'eau bouillante est constituée vraisemblablement par le dérivé iodé, que nous n'avons pu, en aucun cas, obtenir à l'état pur.

Cas du thymol. — Le thymol a fourni des paillettes jaunes, F 95°, contenant, pour une molécule, 1/2 at d'iode et 1/2 at de thiocyanogène. S %, calculé : 7,69; trouvé : 8,2; I %, calculé : 22,1; trouvé : 21,5. Il s'agit peut-être d'une combinaison du type « aristol », l'un des noyaux portant un iode, l'autre un thiocyanogène.

b. Dérivés di- et trisubstitués : les premiers résultent de l'action du thiocyanate d'iode sur le résorcinol et l'hydroquinone, les seconds de son action sur le pyrogallol et le phloroglucinol. Il nous a été impossible d'isoler des dérivés purs. Les dosages de soufre et d'iode ont seulement confirmé la substitution prévue d'après les indices. Nous sommes en présence, soit d'un mélange de dérivés thiocyanés et iodés, soit de molécules comportant à la fois SCN et I. Les possibilités sont multiples.

2° *Dérivés des naphtols.* — Tandis que le naphtol-1 donne lieu à une disubstitution, il y a seulement monosubstitution avec le naphtol-2, où la position para n'est pas libre.

Naphtol-1 : L'eau bouillante permet d'isoler, de la phase soluble, des aiguilles jaunes, F 115°, de dithiocyano-2.4 hydroxy-1 naphtalène ([2]), ([4]). S %, calculé : 24,80; trouvé : 24,30. La phase insoluble, rouge brun, semble être du thiocyano-iodo-2.4 hydroxy-1 naphtalène.

Naphtol-2 : Les aiguilles jaunes obtenues dans les mêmes conditions, F 75°, sont du thiocyano-1 hydroxy-2 naphtalène. S %, calculé : 15,92; trouvé : 15,67. La fraction insoluble peut être considérée comme un mélange équimoléculaire de dérivé monothiocyané et de dérivé monoiodé.

Interprétation des réactions. — De même que les réactions d'addition, que nous avons déjà discutées ([5]), la substitution peut aussi bien mettre en jeu l'ionisation de SCNI en SCN^- et I^+ que sa dissociation en $(SCN)_2$ et I_2. Les deux interprétations ont été avancées par différents auteurs, la première par Pearson et Ross ([7]), la seconde par Bennett et Sharpe ([1]), ([8]), Lambourne et Robertson ([3]), au sujet du bromure d'iode.

a. Dans le premier cas, nous aurions :

$$2\,SCNI \rightarrow SCN^- + I^+ + C_6H_5OH = IC_6H_4OH + SCNH$$
$$SCNH + 2\,IC_6H_4OH = NCSC_6H_4OH + C_6H_5OH + I_2$$

b. L'action séparée de $(SCN)_2$ et de I_2 s'expliquerait ainsi :

$$SCNI \begin{cases} \nearrow (SCN)_2 \rightarrow SCN^- + SCN^+ + C_6H_5OH = NCSC_6H_4OH + SCNH \\ \searrow I_2 \rightarrow I^- + I^+ + C_6H_5OH = IC_6H_4OH + IH \end{cases}$$

la substitution du thiocyanogène étant la plus rapide et catalysée, soit par le thiocyanate d'iode, soit par l'iode.

Quoi qu'il en soit, le thiocyanate d'iode se comporte avant tout comme un agent thiocyanant, de même que le bromure d'iode, comme l'a montré Militzer (6), est un agent de bromuration.

Conclusion. — Les phénols et les naphtols réagissent avec le thiocyanate d'iode pour donner des dérivés de substitution de nature variée. Le nombre des substituants est souvent, mais pas toujours, en rapport avec celui des hydroxyles.

(*) Séance du 8 août 1960.

(1) BENNETT et SHARPE, *J. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1383.
(2) KAUFMANN et coll., *Ber.*, 58, 1925, p. 1553; 59, 1926, p. 187.
(3) LAMBOURNE et ROBERTSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1167.
(4) MESNARD, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Bordeaux, 1939, Impr. Bière.
(5) MESNARD et RABY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1027.
(6) MILITZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 256.
(7) PEARSON et ROSS, *Ibid.*, 74, 1952, p. 2933.
(8) SHARPE, *Ibid.*, 75, 1953, p. 3713.

(*Laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Guidage des sifflements radioélectriques par le champ magnétique terrestre.* Note de **M. Roger Gendrin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Formules de base. — L'indice de phase, pour le mode extraordinaire qui est le seul à pouvoir se propager dans le cas des très basses fréquences, vérifie la formule (1) lorsqu'on néglige les collisions et qu'on considère une propagation quasi longitudinale [1]

(1) $$n^2 = 1 + \frac{a}{x(\cos\theta - x)}$$

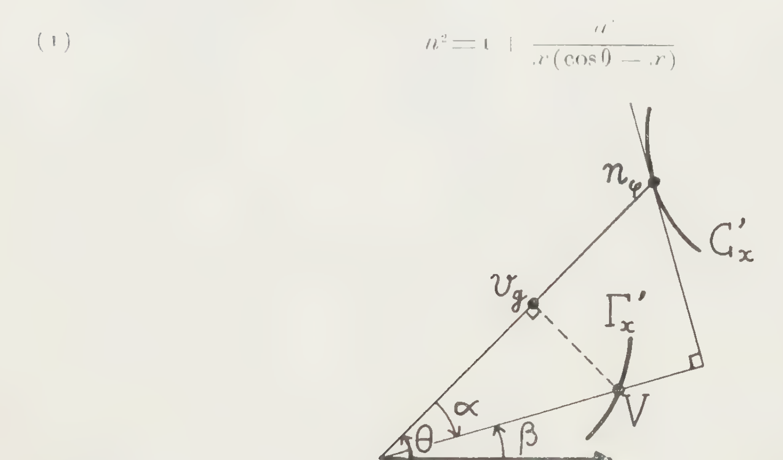


Fig. 1. — L'homothétie liant les courbes C'_x, Γ'_x aux courbes C_x, Γ_x est définie dans le texte.

dans laquelle :

θ, angle avec le champ magnétique de la normale à l'onde ($0 < \theta < \pi/2$);

$a = f_0/f_H$, paramètre caractéristique du milieu;

$x = f/f_H < 1$, variable réduite définissant la fréquence de l'onde électromagnétique employée;

$f_0 = (Ne^2/4\pi^2 m\varepsilon_0)^{1/2}$, fréquence de plasma [2];

$f = \mu_0 e H_0/2\pi m$, gyrofréquence électronique [2].

Mais dans un milieu anisotrope, le rayon se propage avec une vitesse V suivant une direction, perpendiculaire à la tangente en M à la courbe d'indice, et faisant un angle α avec la normale à l'onde. α et V vérifient

(2) $$\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{v_\varphi}\frac{\partial v_\varphi}{\partial\theta},$$

(3) $$V = v_g \sec\alpha,$$

(4) $$\frac{1}{v_g} = \frac{n'}{c} = \frac{1}{c}\frac{\partial(nx)}{\partial x},$$

v_φ, vitesse de phase;
v_g, vitesse de groupe (au sens des milieux isotropes);
n', indice de groupe;
V, vitesse du rayon.

La figure 1 rassemble ces définitions.

Courbes d'indices et de vitesse. — Dans l'exosphère a est toujours supérieur à 3 (sauf dans la très basse ionosphère). Il est alors facile de voir que l'approximation quasi longitudinale est valable pour tout angle $\theta < 80°$.

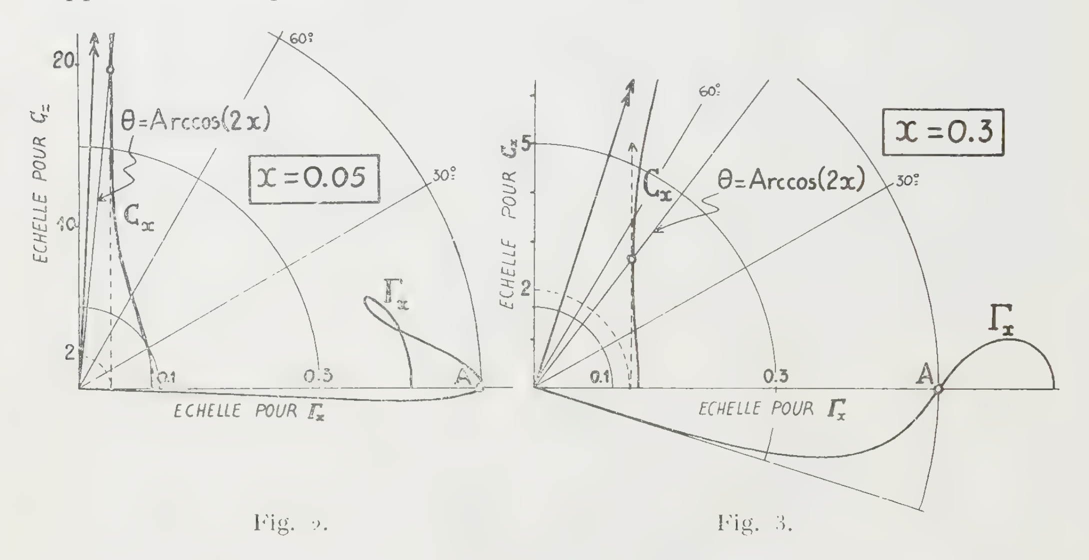


Fig. 2. Fig. 3.

Par ailleurs, x étant < 1, on a $x \ll a^2$. On a alors l'approximation mise en évidence par Helliwell [3] et les formules (1), (2) et (3) deviennent

(5) $$n = \frac{a}{x^{\frac{1}{2}}(\cos\theta - x)^{\frac{1}{2}}},$$

(6) $$n' = \frac{a\cos\theta}{2x^{\frac{1}{2}}(\cos\theta - x)^{\frac{3}{2}}},$$

(7) $$\mathrm{tg}\,\beta = \frac{\sin\theta(\cos\theta - 2x)}{1 + \cos\theta(\cos\theta - 2x)},$$

$\beta = \theta + \alpha$ étant l'angle de propagation de l'énergie avec le champ magnétique.

Les figures 2, 3, 4 et 5 représentent les courbes C_x et Γ_x de coordonnées polaires n/a, θ et aV/c, β pour quatre valeurs de x.

On remarque que pour $x < 1/2$, β croît de 0 à β_1, puis décroît jusqu'à $\beta_2 = \arccos x - \pi/2$. Les valeurs de β_1 sont toujours inférieures à 19°,29′ ce qui justifie la notion de guidage mise en évidence par Storey [4]. Mais on voit que ce guidage n'est efficace que pour x faible.

On remarque, par ailleurs, que toutes les courbes Γ_x passent par le point A de coordonnées polaires 1/2, 0. En effet, lorsque

$$\cos\theta = 2x,$$

la formule (7) montre que $\beta = 0$, donc $\cos\alpha = 2x$ et les formules (3) et (6) donnent alors

$$V = \frac{c}{2a}.$$

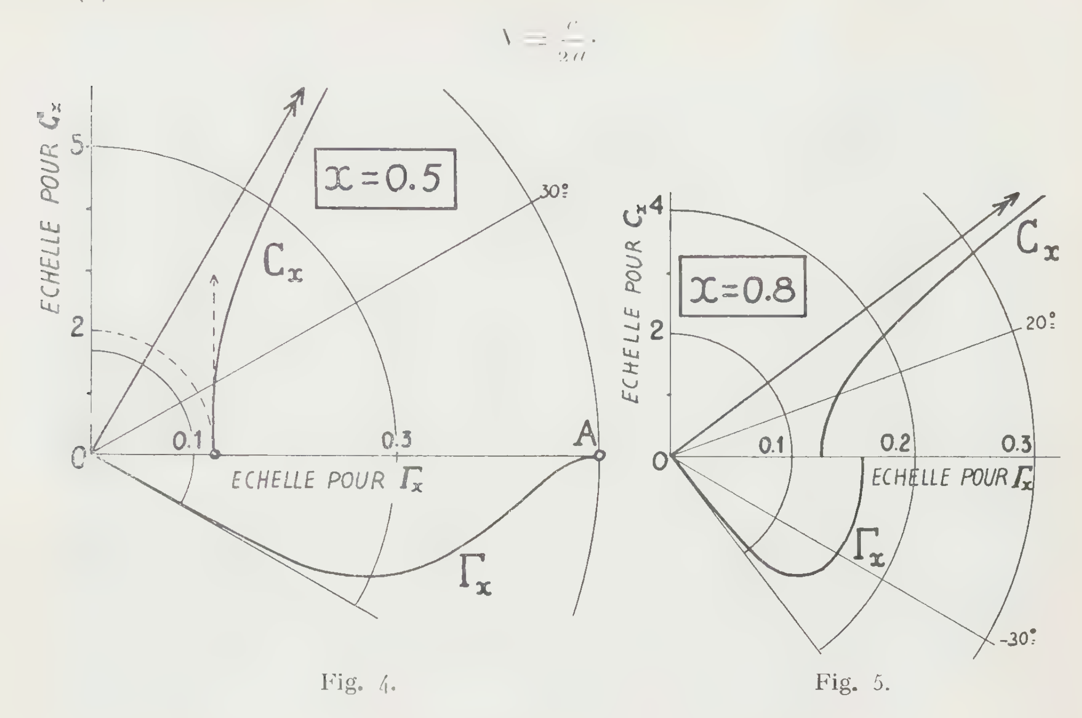


Fig. 4.

Fig. 5.

Il existe donc pour chaque fréquence un angle d'émission $\theta \neq 0$, tel que le rayon se propage strictement le long de la ligne de force magnétique, avec une vitesse indépendante de la fréquence,

$$V = \frac{c f_H}{2 f_0}.$$

(1) J. A. Ratcliffe, *The magneto-ionic theory and its application to the ionosphere*, Cambridge University Press, 1959.

(2) Système M. K. S. A. rationalisé.

(3) R. A. Helliwell, J. H. Crary, J. H. Pope et R. L. Smith, *J. Geophys. Res.*, 61, 1956, p. 139.

(4) L. R. O. Storey, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, A, 246, 1953, p. 113-141.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux, Seine*).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Prolifération* in vitro *des tissus de topinambour due à l'action de* Bacillus megaterium. Note de M. **Jean Fallot**, présentée par M. Raoul Combes.

Bacillus megaterium, ses filtrats de cultures et leurs extraits éthérés provoquent la prolifération des tissus de tubercule de topinambour en repos végétatif.

Des segments de tiges de *Vitis rupestris* (variété *du Lot*), prélevés en hiver et cultivés dans un milieu simple et stérile n'ont pas proliféré au cours des hivers 1955 à 1959. Par contre, ils ont formé des cals importants lorsque *Bacillus megaterium* était inoculé au milieu (1). Il m'a paru utile de voir si le même bacille était capable d'induire également la division cellulaire d'autres tissus végétaux cultivés *in vitro*.

Mon choix s'est porté, en premier lieu, sur le tissu de tubercule de topinambour pour les raisons suivantes : cette plante appartient à une famille très différente de celle des Vitacées; les explantats, constitués de parenchymes vasculaire et médullaire, sont dépourvus de cambium; lorsqu'ils sont prélevés sur des tubercules en repos végétatif, ils ne prolifèrent pas sans apport exogène de « substance » de croissance, connue ou non (2), (3), (4), (5), (6); enfin, ce tissu se prête aisément à l'étude quantitative des phénomènes de croissance *in vitro*.

Au cours des hivers 1958 à 1960, des explantats ont été prélevés sur des tubercules en repos végétatif. D'abord non calibrés, ils ont été ensuite préparés selon une technique inspirée des méthodes employées par White (7) et par Bourriquet (8). Ces fragments ont été cultivés dans le milieu de base (T) de Heller (9), glucosé à 3 %, avec ou sans gélose. Une série de tubes recevait les explantats seuls, une autre série, les explantats et un inoculum de *Bacillus megaterium*.

Les tissus placés dans les tubes sans bacilles n'ont pas proliféré (*fig.* 1 et 3). Par contre, chaque fois que *Bacillus megaterium* a été inoculé en même temps que l'explantat, ce dernier a proliféré abondamment (*fig.* 2).

Dans le cas de milieux gélosés, les tissus néoformés apparaissent sur la partie de l'explantat la plus proche du voile bactérien. Néanmoins, des massifs de tissus néoformés nettement individualisés peuvent également se former à une certaine distance de part et d'autre de la région précédente. Lorsque les explantats sont cultivés dans des milieux liquides auxquels *Bacillus megaterium* a été inoculé, ils prolifèrent intensément sur toute la surface qui repose sur le support de papier filtre et cette prolifération va en diminuant vers le haut de l'explantat (*fig.* 2). L'ensemble de ces faits montre clairement que *Bacillus megaterium* est capable de provoquer la prolifération du tissu de topinambour.

Pour savoir si des facteurs de prolifération sont présents dans le milieu

de culture bactérienne, l'action de filtrats stériles et de leurs extraits éthérés a été étudiée. Des cultures agitées et sporulées de *Bacillus megaterium* dans le milieu de base précité ont été centrifugées et filtrées sur

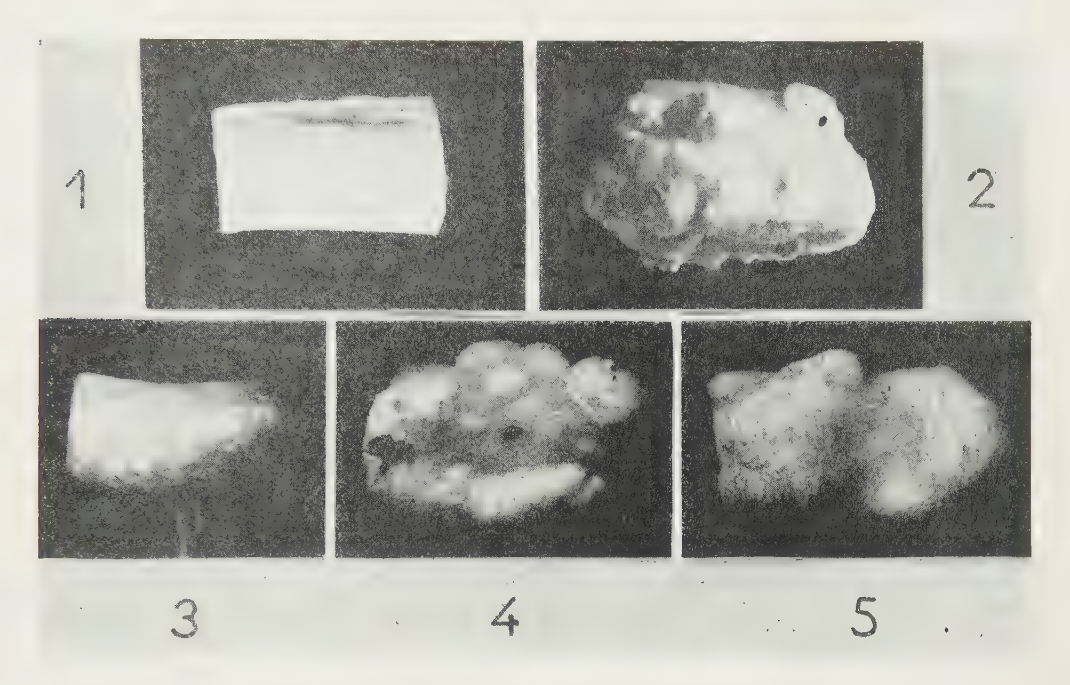


Fig. 1 à 5. — Photographies d'explantats de topinambour, cultivés pendant 50 jours, dans les milieux liquides suivants :

Fig. 1. — Milieu de base (T).
Fig. 2. — T auquel *Bacillus megaterium* a été inoculé.
Fig. 3. — Milieu de base modifié (T_1).
Fig. 4. — Milieu de base + filtrat concentré de culture bactérienne (essai E_1).
Fig. 5. — Milieu de base + extrait éthéré de filtrat de culture de *Bacillus megaterium* (essai E_2).
1 et 2, explantats non calibrés photographiés de profil;
3, 4, 5, explantats calibrés montrant la partie reposant sur le support de papier filtre.

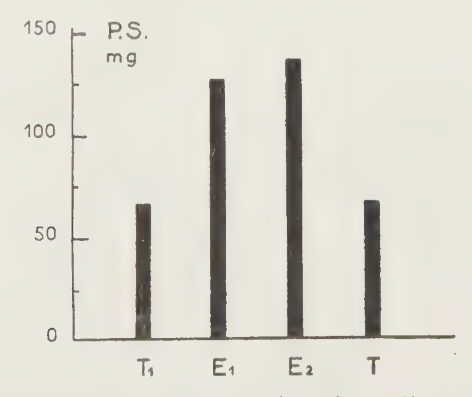


Fig. 6. — Poids moyen de matière sèche d'un explantat, après 50 jours de culture dans les divers milieux.
Pour les sigles T, T_1, ..., *voir* légende des photographies.

bougies Chamberland L 5. A partir du filtrat obtenu, les préparations suivantes ont été effectuées :

1° Après réduction au 1/10e de son volume, à 40°, sous vide, 3 ml de filtrat sont ajoutés à 27 ml de milieu de base (essai E_1). Le témoin contient 27 ml de milieu de base additionnés de 3 ml du même milieu réduit au 1/10e (T_1);

2° L'extrait éthéré de 30 ml de filtrat est inclus dans 30 ml de milieu de base (essai E_2). Le même milieu sans extrait sert de témoin (T).

Après ajustement de leur pH 6, ces milieux ont été stérilisés par filtration sur bougie Chamberland L 5.

Cette fois encore, les explantats cultivés dans les milieux de base n'ont pas proliféré. Par contre, en présence des filtrats et de leurs extraits éthérés, les explantats ont proliféré de façon importante.

Les photographies et le graphique ci-avant montrent les résultats essentiels obtenus lors de cette expérimentation.

En l'état actuel de cette étude, on peut conclure que :

1° *Bacillus megaterium* induit, pendant l'hiver, non seulement la prolifération de tissus de certaines vignes, mais également celle des tissus de tubercule de topinambour;

2° Les principes sécrétés par *Bacillus megaterium* et actifs sur ces tissus sont solubles dans l'eau et dans l'éther.

(1) J. Fallot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 295.
(2) R. J. Gautheret, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 13.
(3) L. Duhamet, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1353.
(4) C. Jacquiot, *Ann. Biol.*, 30, 1954, p. 457.
(5) G. Netien et G. Beauchesne, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1026.
(6) J.-P. Nitsch et C. Nitsch, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 102, 1955, p. 519.
(7) *The cultivation of animal and plant cells*, The Ronald Press Company, New-York, 1954, 239 pages.
(8) *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1897.
(9) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 2e série, 14, 1953, p. 1-223; *Thèse*, Paris.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Pérennité et symbiose de* Poa annua *L. en montagne.* Note de MM. **Gabriel Segretain** et **Pierre Schmidt**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En montagne à l'altitude de 2 000 m, seule la symbiose avec les champignons de mycorhizes contenus dans la terre de montagne, permet à *Poa annua* de former des stolons et de prendre le caractère pérennant des plantes de montagnes.

A la suite des observations de Magrou et de Bouget ([2]), ([5]), ([6]), Magrou et Mariat ont montré que la symbiose mycorhizienne est indispensable au maintien de *Poa annua* à l'état vivace ([1]) : le champignon symbiotique permet la formation de stolons, en augmentant la concentration du suc cellulaire de la plante par décomposition des grosses molécules mises en réserve. L'expérience avait eu lieu en serre à Paris et le champignon symbiotique était apporté par la terre de montagne riche en champignons de mycorhizes.

Cependant, en observant sur coupe les racines de *Poa annua* vivant à l'état naturel en montagne, Magrou et Bouget avaient constaté que certaines de ces plantes se sont affranchies de la symbiose ([2]). Nous avons pensé que ces *Poa* devaient alors se comporter comme des plantes annuelles : en effet, nous avions observé en plaine, le dépérissement en deux ans des *Poa* vivaces de Magrou et Mariat qui avaient perdu leur caractère symbiotique ([3]).

Mais en montagne, d'autres facteurs que la symbiose peuvent agir pour favoriser la pérennité d'une plante, en particulier l'intensité de la lumière, la courte période de végétation et les alternances de température. Il était donc intéressant de connaître, dans les conditions du climat de montagne, le rôle de la symbiose mycorhizienne dans la pérennité de *Poa annua*.

Le 4 juillet 1952, trois caissettes en planches épaisses de chêne, traitées au sulfate de cuivre, sont enterrées au niveau du sol, à 2 000 m d'altitude, dans un petit jardin constitué par J. Bouget à Pène Blanque au pied du cône du Pic du Midi. Une de ces caissettes contient de la terre de montagne prélevée à 2 000 m d'altitude; une autre de la même terre de montagne stérilisée par autoclavage d'une heure à 120°; la troisième, de la même terre stérilisée et de la terre de plaine en parties égales. La surface du sol de chaque caissette est pour moitié ensemencée avec des caryopses de *Poa annua* récoltés en plaine; dans l'autre moitié, on repique de jeunes plantules de *Poa* venues dans la serre située à Bagnères-de-Bigorre dans le domaine de l'Observatoire du Pic du Midi, ces plantules étant obtenues par semis des mêmes caryopses sur sable, le 6 juin.

Durant 5 ans, plusieurs visites sont faites au jardin quand la neige ne recouvre plus le sol : on note le mode de végétation des plantes, on coupe les inflorescences pour éviter le développement de semis naturel,

enfin des racines sont prélevées et fixées pour étudier l'infestation mycorhizienne des plantes. Au début du printemps, des surfaçages sont effectués dans chaque caissette.

C'est en terre stérilisée que les tiges de *Poa* sont les plus élevées, atteignant 10 à 12 cm de hauteur; en terre de plaine elles n'ont pas dépassé 8 à 10 cm. Dans ces deux terres, les tiges restent grêles, dressées et à entrenœuds longs, et la végétation en touffe, apparue dès la deuxième année de culture, verdit au printemps puis jaunit et brunit rapidement. Dans ces deux caisses, la floraison des plantes très abondante au printemps se poursuit chaque année presque sur le même rythme pendant toute la période de végétation (tableau I). Mais dans ces deux terres, les touffes ont continué à végéter pendant plus de 3 ans : cependant la végétation en terre de plaine, très amoindrie en 1955, n'a pas repris en 1956, tandis que celle en terre de montagne stérilisée s'est prolongée, très diminuée, au-delà de 1956.

Tableau I.

Floraison de Poa annua.

Années et dates.	Terre stérilisée.	Terre de plaine.	Terre de montagne.
1952, 22 août...........	Début	Début	Début
1953, 27 juin...........	Début	Début	Début
6 août...........	Très abondante	Très abondante	Moins abondante
1954, 23 juillet..........	410 infloresc.	430 infloresc.	115 infloresc.
17 août...........	Abondante	Très abondante	Peu abondante
21 octobre........	»	»	»
1955, 16 juin...........	2 infloresc.	Quelques infloresc.	Quelques infloresc.
4 août...........	30 »	10 »	1 »
26 »...........	70 »	10 »	4 »
29 septembre......	56 »	10 »	9 »
1956, 12 juin...........	Début	–	Abondante
31 août...........	Abondante	–	8 infloresc.

En terre de montagne, les tiges sont toujours restées courtes, ne dépassant pas 5 ou 7 cm de hauteur. Elles prennent rapidement, même en 1952, une teinte jaunâtre après le début de la végétation et, dès 1953, elles se distinguent des autres par leur épaisseur plus grande, leurs entre-nœuds plus courts, et leur propriété de se coucher sur le sol en émettant des racines adventives; ce sont les caractères des stolons des *Poa* de montagne. Les touffes brunissent moins vite que celles des autres caisses et ne présentent qu'une floraison relativement assez abondante en début de végétation et seulement de rares inflorescences ensuite (tableau I). Leur pérennité a été manifeste, car au 31 août 1956 on notait l'existence de six coussinets stolonifères.

En terre de montagne et en terre de plaine, l'infestation des racines par les filaments et les arbuscules des champignons de mycorhizes est chaque année bien visible; on a même constaté la présence de vésicules

en 1954 dans les plantes en terre de plaine et les vésicules étaient nombreuses en 1955 et 1956 dans les plantes en terre de montagne. L'infestation des racines est souvent plus rapide et plus forte en terre de plaine, mais la digestion des arbuscules et même des filaments est aussi plus précoce et semble complète, alors qu'en terre de montagne, les troncs mycéliens sont souvent respectés. Lors de fixations en arrière saison, le 17 octobre, l'infestation était nulle en terre de plaine et encore bien visible en terre de montagne. En terre stérilisée, aucune infestation n'a été constatée les trois premières années; en 1955 et 1956 les champignons de mycorhizes ont infesté les racines, mais de la même façon qu'en terre de plaine, avec digestion précoce du champignon.

On peut conclure de cette expérience que *Poa annua* cultivé en terre de montagne est le seul à avoir acquis le caractère des *Poa* de montagne : formation de stolons couchés s'enracinant dans le sol et floraison peu abondante, seulement en début de végétation.

Par leur port dressé, leurs tiges grêles et leur floraison abondante pendant toute la durée de végétation, les plantes en terre de montagne stérilisée et en terre de plaine se montrent très différentes des plantes vivaces de montagne. Leur végétation s'est cependant prolongée au-delà de celle d'une plante annuelle. Mais nous ne pensons pas que l'infestation des racines survenue tôt ou tard soit responsable de cette pérennité, car les plantes ont digéré rapidement et complètement leur symbiote; un tel type de symbiose non durable a été signalé chez les plantes annuelles, en particulier chez *Mercurialis annua* par Magrou (4) sans provoquer la pérennité de la plante. Nous ne pensons pas non plus que les facteurs particuliers du climat de montagne soient prépondérants dans cette pérennité, car alors les plantules auraient pris le type de végétation des *Poa* de montagne. A notre avis, le fait d'avoir coupé, à chaque visite, les inflorescences épanouies ou naissantes, a empêché la plante annuelle de végéter normalement, en utilisant ses réserves à produire des graines et lui a permis de végéter plusieurs années en conservant le port d'une plante annuelle.

(1) J. Magrou et F. Mariat, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 22.
(2) J. Magrou et J. Bouget, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 243.
(3) G. Segretain et P. Schmidt, *Rev. Gén. Bot.*, 62, 1955, p. 124.
(4) J. Magrou, *Ann. Sc. Nat. Botanique*, 10e série, 3, 1921, p. 181.
(5) J. Bouget, *Rev. Gén. Bot.*, 30, 1918, p. 305.
(6) J. Bouget, *Rev. Gén. Bot.*, 40, 1928, p. 321.

(*Service de Physiologie végétale et de Mycologie de l'Institut Pasteur.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Évolution de la grossesse chez la Lapine privée d'hormones ovariennes durant les premiers jours de la gravidité.* Note (*)

de MM. **Jean-Marie Meunier, Gaston Mayer** et Mlle **Michèle Lajus**, transmise par M. Robert Courrier.

L'évolution de la grossesse est généralement troublée chez des lapines castrées 24 h après le coït, privées d'hormones ovariennes le 2e et le 3e jour après le rapprochement sexuel, et traitées ensuite par la progestérone. De nombreux œufs ne s'implantent pas. D'autres semblent se fixer à la paroi utérine avec retard, et leur évolution paraît anormale.

Dans les conditions normales, il existe chez la Lapine une synchronisation rigoureuse du développement de l'œuf d'une part, et de la mise en place des structures progestatives maternelles d'autre part [*cf.* R. Courrier (1), R. Kehl (2), G. Mayer (3), G. Pincus (4)]. Les expériences de transplantation d'œufs fécondés [M. C. Chang (5), (6)] ont montré que si la différence entre le développement de l'utérus progestatif et de l'œuf excède 24 h, les chances de succès des transplantations diminuent beaucoup.

Chez la Lapine, la présence d'une certaine quantité de progestérone est indispensable à la survie du blastocyste et à son implantation dans l'utérus [*cf.* R. Courrier (1)]. Mais cette hormone ne semble pas nécessaire aux premiers stades du développement et en particulier à la segmentation de l'œuf. G. W. Corner (7) a observé que la destruction des corps jaunes ou l'ablation des ovaires provoque l'arrêt du développement de l'œuf au stade de la formation du blastocyste. P. Ancel et P. Vintemberger (8) ont montré que si les corps jaunes sont cautérisés 31 h après le rapprochement sexuel, la segmentation des œufs durant leur traversée tubaire est normale, mais leur gangue est moins épaisse et ils arrivent dans l'utérus avec un certain retard.

Plus récemment, C. E. Adams (9) a étudié le développement de l'œuf fécondé chez la Lapine castrée après le coït : il conclut que ce développement s'arrête environ 84 h après le coït, comme le montre l'examen des œufs libres recueillis par lavage de la trompe ou de l'utérus.

Ces œufs qui se sont développés durant les premiers jours en l'absence d'hormones ovariennes, meurent inéluctablement chez l'animal castré, dès qu'ils ont atteint le stade de blastocystes. Sont-ils capables de poursuivre leur développement si, après une période de privation hormonale, on fournit à nouveau à l'organisme maternel un certain contingent de progestérone ?

Technique expérimentale. — Quinze lapines sont castrées 24 h après le rapprochement sexuel fécond. L'examen macroscopique et microscopique des ovaires permet de vérifier l'existence de ruptures folliculaires.

48 h après la castration, débutent les administrations quotidiennes

intramusculaires de progestérone, à raison de 5 mg par jour en solution huileuse; elles sont poursuivies jusqu'en fin d'expérience. Au 9e jour on procède à une laparatomie exploratrice pour vérifier la présence d'éventuelles ovoimplantations. Les lapines qui en présentent sont sacrifiées; chez celles qui n'en montrent pas, le traitement progestéronique est continué jusqu'au 13e ou au 15e jour, date de l'autopsie.

Résultats. — Une seule lapine a présenté des ovoimplantations visibles au 9e jour (deux insertions). Neuf animaux autopsiés au 13e ou au 15e jour, n'ont présenté aucune ovoimplantation, ni à l'examen macroscopique, ni à l'examen microscopique. Chez une de ces lapines, un œuf probablement mort a été retrouvé dans une corne utérine. Chez une autre, l'utérus ne portait aucune trace d'insertion ovulaire, mais la partie juxta-vaginale du meso de la corne droite abritait une masse rougeâtre qui, à l'examen histologique, se révéla formée d'un centre nécrosé entouré d'une coque plus ou moins épaisse de cellules d'origine conjonctive, d'aspect épithélioïde, les unes basophiles, les autres à cytoplasme très clair, rappelant la structure d'un déciduome utérin. L'origine de cette masse n'a pu être définie, et l'absence de toute structure trophoblastique ne permet pas de préciser si cette formation résulte d'une nidation extra-utérine.

Parmi les cinq autres lapines qui au 9e jour ne présentaient aucune ovoimplantation, trois portaient au 13e ou au 15e jour, une à trois nidations ovulaires nettement visibles à l'œil nu, de taille inégale (leur diamètre se situe entre 19,6 mm pour la plus grande et 10,5 mm pour la plus petite). Les unes contenaient des embryons apparemment normaux, les autres étaient constituées uniquement de cellules déciduales et de quelques cellules trophoblastiques. Chez les deux dernières lapines, des structures d'implantation ont été découvertes à l'examen microscopique, alors que l'examen macroscopique des cornes ne révélait au 13e jour, aucune trace d'insertion. Chez ces animaux, les réactions déciduales sont encore très jeunes, localisées sous forme de gaines périvasculaires, et la zone de pénétration trophoblastique est localisée à la région superficielle de l'endomètre.

Chez toutes les lapines, la dentelle utérine est bien développée, ainsi que les glandes mammaires qui présentent chez certains animaux, des phénomènes de sécrétion.

Commentaires. — Bien que chez la Lapine les premiers stades du développement ne semblent pas exiger de progestérone, on note chez les lapines privées pendant 48 h d'hormone progestative, des troubles ultérieurs du développement de l'œuf.

Beaucoup d'œufs ne s'implantent pas. Cette absence de nidation peut être due, soit à une mort précoce des œufs, soit à leur évacuation rapide des voies génitales. R. W. Noyes, C. E. Adams et A. Walton [10] ont utilisé la technique du transfert dans les trompes d'une lapine ovariectomisée, d'œufs fécondés provenant d'une autre lapine. Ils ont montré que le succès de ces transferts est très irrégulier; que les œufs peuvent être

évacués par l'une ou l'autre extrémité de la trompe, à un moment quelconque de leur transport tubaire et qu'ils ne sont pas retenus dans l'utérus chez la Lapine ovariectomisée. L'irrégularité de migration des œufs dans la trompe d'une lapine castrée retentit peut-être sur leur vitalité, car d'après les travaux de R. W. Noyes, C. E. Adams et A. Walton [10] l'épaisseur de la gangue de l'œuf est fonction de la durée de son passage dans la trompe. Pourtant certains œufs peuvent s'implanter, mais ils ne sont jamais nombreux chez un même animal et les nidations sont rarement normales au point de vue structural et chronologique. Les causes de ces anomalies restent à préciser.

(*) Séance du 18 juillet 1960.
(1) *Endocrinologie de la Gestation*, Masson, Paris, 1945.
(2) *Bull. Assoc. Gynéc. Obst.*, 2, 1950, p. 76.
(3) *C. R. Assoc. Anatomistes*, 40, 1953, p. 28.
(4) *The Eggs of Mammals*, Mc Millan C°, New-York, 1936.
(5) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 68, 1948, p. 680.
(6) *Fertility and Sterility*, 2, 1951, p. 205.
(7) *Amer. J. Physiol.*, 86, 1928, p. 74.
(8) *C. R. Soc. Biol.*, 100, 1929, p. 852.
(9) *J. Endocrinology*, 16, 1958, p. 283.
(10) *J. Endocrinology*, 18, 1959, p. 165.

(*Laboratoire d'Anatomie générale et d'Histologie,*
Faculté de Médecine, Bordeaux
et Centre de Biologie Préventive, Sécurité Sociale, Bordeaux.)

HISTOCHIMIE. — *Étude histoautoradiographique de l'incorporation de thymidine tritiée dans des cellules traitées par du trihydroxy-*N*-méthyl-indole. Synthèse cytoplasmique d'acide désoxyribonucléique.* Note de MM. **Maurice Chèvremont** et **Edgard Baeckeland**, transmise par M. Robert Courrier.

Dans des fibroblastes traités *in vitro* par du trihydroxy-N-méthylindole, « inhibiteur préprophasique » de la mitose, le pourcentage des noyaux qui renferment de la thymidine marquée est nettement abaissé, mais relativement moins que celui des mitoses. Fréquemment, des ADN sont nouvellement synthétisés au niveau du cytoplasme et y sont accumulés au niveau de chondriosomes modifiés.

Le trihydroxy-N-méthylindole (THNI), isomère de l'adrénochrome, est capable d'inhiber fortement l'activité mitotique de fibroblastes cultivés *in vitro* ([1]). C'est essentiellement par « inhibition préprophasique », vraisemblablement liée à l'atteinte, profonde, du chondriome qu'il agit.

Des dosages cytophotométriques d'acide désoxyribonucléique (ADN), sur noyaux individuels et après réaction de Feulgen, ont été effectués sur le même matériel ([2]). Ils ont montré que la synthèse d'ADN préparatoire à la mitose est peut-être ralentie, surtout pour les fortes doses, mais qu'en général, elle n'est pas supprimée. En outre, de nombreux chondriosomes modifiés se sont révélés être Feulgen positifs, bien qu'ils soient moins nombreux par cellule et en général moins intensément colorés ([2]) que dans le cas d'une désoxyribonucléase acide étudiée précédemment ([3]), ([4]).

Nous avons étudié le métabolisme et la synthèse des ADN, dans les mêmes conditions, par une autre méthode : l'histoautoradiographie basée sur l'incorporation de thymidine marquée au tritium, qui est un précurseur quasi spécifique des ADN ([5]). La thymidine (Schwarz) a été ajoutée aux cultures à la concentration finale de 0,14 mC/ml (à différents moments et laissée pendant des temps plus ou moins longs, de 1 à 3 jours).

Pourcentage de noyaux marqués. — Dans les cultures de fibroblastes normaux, semblables à celles utilisées ici, les pourcentages de cellules marquées par la thymidine tritiée, quand cet isotope a été ajouté dès l'explantation, sont de l'ordre de : 70 % ou plus après 1 jour, 90 à 95 % après 2 jours, pratiquement 100 % après 3 jours.

Quand l'atteinte des cellules par le THNI à 1/1000 est très forte, la croissance des cultures est très faible et l'activité mitotique nulle ou pratiquement nulle. Dans ce cas, le pourcentage de noyaux qui renferment de la thymidine tritiée reste assez faible (*voir* partie supérieure du tableau). Dans les mêmes conditions, mais chez d'autres cultures, nous avions vu que le pourcentage de valeurs « tétraploïdes » en ADN dans les noyaux intercinétiques est approximativement de 10 % ([2]).

Lorsque l'atteinte est moins profonde mais cependant forte, le pourcentage de cellules marquées est assez élevé tout en restant inférieur à la normale. Par exemple, en 24 h, la moitié des cellules ou à peu près ont incorporé de la thymidine et en 48 h, les trois quarts d'entre elles (*voir* partie moyenne du tableau). Dans des conditions semblables, les dosages cytophotométriques après réaction de Feulgen avaient révélé précédemment un pourcentage de « valeurs tétraploïdes » de 33 %, c'est-à-dire nettement plus élevé que chez les témoins, alors que l'activité mitotique des cultures traitées par le THNI était nettement inférieure à celle de ces derniers. Près du tiers des cellules traitées sont donc en train de synthétiser ou ont déjà synthétisé des ADN en vue d'une prochaine mitose, mais elles n'entrent pas en mitose ou ne le font que rarement. Comme nous l'avions dit précédemment, l'inhibition de la mitose doit alors dépendre, au moins en partie, d'un autre mécanisme, lié aux chondriosomes.

Pourcentages de noyaux « marqués » par de la thymidine tritiée.

	1 jour après l'explantation.	2 jours après l'explantation.	3 jours après l'explantation.
THNI 1/1 000e.			
Très forte atteinte :			
Thymidine dès le début	13	11,5	16
Thymidine 24 h après l'explantation	–	–	13
Forte atteinte :			
Thymidine dès le début	42	76	–
Thymidine 24 h après l'explantation	–	50	77
THNI 1/2 000e.			
Thymidine dès le début	78	96,5	98
Thymidine 24 h après l'explantation	–	82,5	82,5

Pour la dose de 1/2 000, les pourcentages de cellules « marquées » tendent ici à se rapprocher de la normale (*voir* partie inférieure du tableau); le pourcentage correspondant des « valeurs tétraploïdes » est encore relativement élevé, bien que l'activité mitotique reste diminuée.

Thymidine présente dans le cytoplasme. — L'histoautoradiographie nous a permis également de mettre en évidence une incorporation de thymidine tritiée au niveau du cytoplasme chez de nombreuses cellules traitées par le THNI où, par ailleurs, de nombreux chondriosomes modifiés se révèlent Feulgen positifs. Dans les conditions favorables, le cytoplasme apparaît marqué dans pratiquement toutes les cellules, que le noyau de celles-ci soit lui-même marqué ou non. Semblable marquage cytoplasmique par la thymidine a été signalé précédemment pour les fibroblastes sous l'effet d'une désoxyribonucléase acide [6], [7], [8] et chez l'Amibe [9].

Nous avons donc ici un nouvel exemple d'incorporation de thymidine au niveau du cytoplasme avec accumulation d'ADN dans celui-ci, plus précisément dans des chondriosomes modifiés.

(1) M. Chèvremont et S. Chèvremont-Comhaire, *Arch. Biol.*, 64, 1953, p. 399-437.
(2) E. Baeckeland, M. Chèvremont et S. Chèvremont-Comhaire, *C. R. Assoc. Anat.*, 45e réunion, Gand, 1958, p. 135-142.
(3) M. Chèvremont et S. Chèvremont-Comhaire, *Quad. Anat. prat.*, Naples, 12e série, 1957, p. 81-91.
(4) M. Chèvremont, S. Chèvremont-Comhaire et E. Baeckeland, *Arch. Biol.*, 70, 1959, p. 811-831.
(5) M. Chèvremont, J. Brachet et H. Firket, *Congrès français de Médecine*, 32e session, Lausanne, 1959, p. 43-56.
(6) M. Chèvremont, E. Baeckeland et S. Chèvremont-Comhaire, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1392.
(7) M. Chèvremont, S. Chèvremont-Comhaire et E. Baeckeland, *Arch. Biol.*, 70, 1959, p. 833-849.
(8) M. Chèvremont, E. Baeckeland et S. Chèvremont-Comhaire, *Colloque sur les ADN*, Liège, 1959, Pergamon Press (sous presse).
(9) W. Plaut, *Colloque sur les ADN*, Liège, 1959, Pergamon Press (sous presse).

(*Institut d'Histologie et Centre anticancéreux de l'Université de Liège.*)

La séance est levée à 15 h 20 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'aout 1960.

(*Suite et fin.*)

Propagarea undelor electromagnetice. Vol. I. *Proprietătile generale ale undelor electromagnetice*, de Edmond Nicolau. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Lucrările celui de al IV-lea Congres al matematicienilor romîni. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Atom 1960. An illustrated summary of the sixth Annual Report from 1st April 1959 to 31 st March 1960 of the United Kingdom atomic energy authority with some additional material to 1 st July 1960; 1 fasc. 22,5 cm.

David Hosack's herbarium and its linnaean specimens, by Christine Chapman Robbins, in *Proceedings of the American philosophical society*, vol. 104, nº 3, 1960; 1 extrait 26,5 cm.

Post-Glacial terraces near Cape Chocolate, McMurdo sound, Antarctica, by I. G. Speden. in *New Zealand Journal of geology and geophysics*, vol. 3, nº 2, 1960. New Zealand Geological Survey, Department of Scientific and Industrial Research. Lower Hutt; 1 tirage à part 23 cm.

(*Fin.*)